R
7 1812/CH
(52)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XVII (XXI)

Fasc. 1–2

1972 JUN 12

SECŢIA II **CHIMIE**

MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁR 1848

1971

3

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XVII (XXI)

Fasc. 1–2

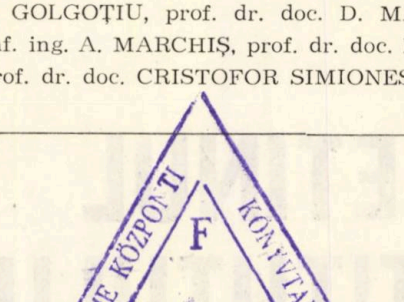
SECŢIA II CHIMIE

1971

1989

COLEGIUL DE REDACȚIE

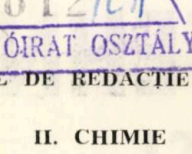
Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU, prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar), conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU, acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

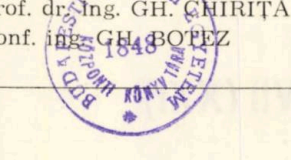


COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE

Prof. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. ing. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ





REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
Ing. ANETA BRAIER (redactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XVII (XXI), fasc. 1—2 1971

Secția II

CHIMIE

SUMAR

Pag.

TIBERIU GOLGOȚIU și I. ROȘCA, Polimeri de coordinație ai UO_2^{2+} și Co (II) cu acizi difenilfosfonic, dialchilfosfinici și acizii tio corespunzători (rusă, rez. rom.) 1

CORNELIA BOTEZ, CORNELIA IOAN, RODICA SMOCOT, C. CĂRUNTU și ERNESTINE VOLANSCHI, Elemente urmă în pirita și calcopirita din zăcămîntul cuprifer de la Bălan (rom., rez. engl.) 9

CORNELIA IOAN, GH. BURLACU și ELENA ȘTEFANCU, Reducerea pe picătură de mercur a Cu^{2+} dintr-un amestec apă—etanol (rom., rez. franc.) 25

ELEONORA DIACONESCU și FLORENTINA CHIRIAC, Proprietăți de adsorbție și de schimb cationic ale unor bentonite românești (rom., rez. germ.) 35

C. CALISTRU și CAROLINA HAGIU, Bilanțul de materiale în procesul de formare a acidului azotic (rom., rez. franc.) 49

ȘT. IVĂȘCANU și AUREL ROTARU, Posibilități de valorificare a unor minereuri de molibden și bismut (germ., rez. rom.) . . 55

IONELA POPESCU și M. DIMA, Reziduuri din industria chimică ce pot fi utilizate în agricultură (rom., rez. franc.) 63

GH. LUPUȘOR, VALERIA GORDUZA și VETA SECURE, Condensarea acidului 4-nitro-clorbenben-2-sulfonic cu *o*-tolidină și *o*-dianisidină (engl., rez. rom.) 71

Pag.

CRISTOFOR SIMIONESCU şi V. BULACOVSCHI, Dehidropolimerizarea 1,4 bis (α, β-dibrometil) benzenului în prezenţa CaC_2. (III). Fracţia solubilă (franc., rez. rom.) 77

KIM TAL-HEN şi CRISTOFOR SIMIONESCU, Studiul polimerizării esterilor metilici ai acidului propiolic cu trietilamină (III) (franc., rez. rom.) 91

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XVII (XXI), Fasc. 1—2 1971

Section II

CHEMISTRY

CONTENTS

Pag.

TIBERIU GOLGOȚIU and I. ROȘCA, Polymères de coordination du UO_2^{2+} et Co (II) avec les acides diphenilfhosphinique, dialchyi phosphinique et les acides tio correspondants (Russian, Romanian summary) 1

CORNELIA BOTEZ, CORNELIA IOAN, RODICA SMOCOT, C. CĂRUNTU and ERNESTINE VOLANSCHI, Trace Elements in Pyrites and Chalcopyrites in Copper Deposits from Bălan (Romanian, English summary) 9

CORNELIA IOAN, GH. BURLACU et ELENA ȘTEFANCU, Réduction sur goutte de mercur du ion Cu^{2+} d'un mélange eau—éthanol (Romanian, French summary) 25

ELEONORA DIACONESCU und FLORENTINA CHIRIAC, Adsorbtionkapazität und Kationenaustausch einiger rumänischer Bentoniten (Romanian, German summary) 35

C. CALISTRU et CAROLINA HAGIU, Bilan des matériaux dans le processus de formation de l'acide azotique (Romanian, French summary) 49

ȘT. IVĂȘCANU und AUREL ROTARU, Über die Möglichkeiten der Verwertung mancher Molibdän- und Wismutenthaltender Erze (German, Romanian summary) 55

IONELA POPESCU et M. DIMA, Résidus de l'industrie chimique qui peuvent être utilisés dans l'agriculture (Romanian, French summary) 63

Pag.

GH. LUPUȘOR, VALERIA GORDUZA and VETA SECURE, The Condensation of the 4-nitro-chlorbenzene-2-sulphonic Acid with *o*-tolidine and *o*-dianisidine (English, Romanian summary) . . . 71

CRISTOFOR SIMIONESCU et V. BULACOVSCHI, La déhydropolymérisation de 1,4 bis (α, β-dibrométhyl) benzène en présence de CaC_2. (III). La fraction soluble (French, Romanian summary) . 77

KIM TAL-HEN et CRISTOFOR SIMIONESCU, Étude de la polymérisation des esters méthyliques de l'acide propiolique avec la triétilamine (III) 91

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 1—2, 1971
Secţia II
CHIMIE

УДК 54—92; 546.791.679.14; 546.73

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ UO_2^{2+} И Co(II) С ДИФЕНИЛФОСФИНОВОЙ ДИАЛКИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТАМИ И СООТВЕТСТВУЮЩИМИ ТИОКИСЛОТАМИ*)

ТИБЕРЮ ГОЛГОЦЮ и И. РОШКА

1. *Введение*

Продолжая синтез и исследование координационных полимеров с главной неорганической цепью, мы представляем в этой работе новые полимеры UO_2^{2+} и Co(II) с дифенилфосфиновой, диэтилфосфиновой, дибутилфосфиновой, дифенилдитиофосфиновой, диэтилдитиофосфиновой, диэтилтиофосфиновой и дифенилтиофосфиновой кислотами.

Блок с сотрудниками [1]...[3[, а также Коршак с сотрудниками [4]...[6] синтетизировали и исследовали подобные координационные полимеры с главными неорганическими цепями. Эти полимеры были получены действием ацетилацетатов или ацетатов некоторых металлов на диарилфосфиновые или диалкилфосфиновые кислоты.

При исследовании этих полимеров различаются два типа основных структуральных ядер, которые образуют главную цепь октаэдрических и тетраэдрическитипов. Структуральные октаэдрические повторяющиеся единицы координационных полимеров расположены в виде спирали, то что обусловливает гибкость и эластичх ность полимерной цепи. Полимерная цепь с тетраэдрическими ядрами не образуетспирали, однако она содержает восемь атомов в повторяющихся циклах, имеющих большую гибкость, подобную полимерам с октаэдрическими ядрами в главиой цепи.

Весьма интересны полимеры, содержающие два типа радикалов алкил в фосфиновых анионах [7], [8].

В последнее время были синтетизированы новые полимеры действием дифенилфосфиновой кислоты на карбонилы некоторых металлов [9], [10].

Поскольку до сих пор в литературе не были работ в связи с координационными полимерами ионых UO_2^{2+} с дифенилфосфиновой,

---

*) Представлено на 39-ом международном съезде по индустриальной химии Бухарест, 7—11 сентябрь 1970.

диалкилфосфиновой кислотами и тио соответствующими кислотами, а также с некоторыми подобными полимерами Co(II), мы исследуем в продолжении эти координационные полимеры с неорганической главной цепью.

2. *Экспериментальная часть*

а) *Синтезы*

Синтез координационных полимеров UO_2^{2+} и Co(II) с диалкилфосфиновой и дифенилфосфиновой кислотами и тио соответствующими кислотами был получен различными методами: в плавлении, междуфазной поликоординации и в органических растворителях. С этой целью взяли стойкиометрические количества ацетатов UO_2^{2+} или Co(II) и соответствующих кислот в пределах 0,05...0,10 моль и 50 мл бензола или этанола, которые ввели в колбу с емкостью 250 мл снабженную с прямым холодильником. Кольба, в которой происходит синтез была нагревана до кипящей температуры растворителя или немного выше температуры плавления реактанта, пока уксусная кислота не выделяется.

Молекулярный вес координационных полимеров был определен криоскопическим методом в бензоле (табл. 1).

Таблица 1

Состав и молекулярный вес полученных полимероз

№№	Полученный полимер из:	Молекулярный вес	Состав %			
			C	P	Me	S
I	$UO_2Ac_2 + (C_6H_5)_2P(O)OH$	4 300	27,3	9,2	39,5	—
II	$UO_2Ac_2 + (C_6H_5)_2P(S)SH$	3 400	24,0	8,3	34,6	8,0
III	$UO_2Ac_2 + (C_6H_5)_2P(O)SH$	5 200	25,3	8,1	35,5	4,1
IV	$UO_2Ac_2 + (C_4H_9)_2P(O)OH$	5 080	31,0	10,1	43,2	—
V	$UO_2Ac_2 + (C_2H_5)_2P(O)OH$	5 800	37	10,3	46,3	—
VI	$UO_2Ac_2 + (C_2H_5)_2P(O)SH$	5 800	36,2	10,5	43,2	10,4
VII	$UO_2Ac_2 + (C_2H_5)_2P(S)SH$	5 060	37,3	11,7	39,2	22,4
VIII	$CoAc_2 + (C_6H_5)_2P(S)SH$	6 220	52,11	11,0	10,7	23,0
IX	$CoAc_2 + (C_6H_5)_2P(O)SH$	6 110	54,2	11,3	10,5	11,4
X	$CoAc_2 + (C_4H_9)_2P(O)OH$	8 450	46,4	15,0	14,6	—
XI	$CoAc_2 + (C_2H_5)_2P(O)OH$	2 740	28,2	18,9	18,6	—
XII	$CoAc_2 + (C_2H_5)_2P(O)SH$	3 400	26,8	16,8	16,8	17,9
XIII	$CoAc_2 + (C_2H_5)_2P(S)SH$	6 090	24,7	15,2	15,6	32,6

Нами была определена дисперсную степень молекулярного веса координационных полимеров на приборе Ваттер используясь растворителем циклогексанона. Зарегистрированные кривые, полученные на

этом приборе, показывают, что полимеры растворимые в циклогексаноне имеют в большинстве случаев 2...3 типа, соответствующих различным молекулярным весам.

б) *Термогравиметрический анализ*

Термогравиметрический анализ был проведен на приборе Паулик-Паулик-Эрдей с количеством 50 мг полимера при скорости нагревания 10°С/мин на температуре 20°...700°С.

Из анализа термогравиметрических кривых следует, что термическое разложение происходит в фазах выделением газов из молекул, содержающих радикалы алкил и атомы серы. В финальных твердых продуктах узнаем тот же тип соединения: $Me(PO_3)_2$ или $MeO.P_2O_5$.

В этих координационных полимерах связи P—S, P—C и связи органических радикалов C—C, C—H являются самыми слабыми, а связи O—Me и O—P, сохраняющиеся и в твердых финальных продуктах, являются самыми стабильными. Из-за этого нагреванием в воздухе впервые разрушаются связи P—S, а потом P—C, и вместо них получаем связи P—O. Таким образом при нагревании в воздухе координационные полимеры, содержающие серу изменяются в соответствующие кислородные соединения в которых атомы серы заменяются атомами кислорода, получаясь связи P—O. В продолжении координационные полимеры разрушаются выделением органических радикалов.

Таблица 2

Характерные температуры для термического раложения полимеров

Полимер №№	Начало термического разложения °С	Конец термического разложения °С	Соответствующая потери температура	
			10%	25%
I	395	522	460	495
II	250	525	300	380
III	265	523	370	430
IV	300	700	420	520
V	260	540	380	465
VI	190	535	242	355
VII	205	530	295	400
VIII	250	545	305	355
IX	255	540	305	365
X	295	520	330	425
XI	285	520	310	400
XII	195	515	295	350
XIII	185	520	290	340

В таблице 2 наблюдается, что потери 10% в весе, рассчитаны как критерий термической стабильности, были зарегистрированы на самых низких температурах для полимеров, содержающих серу и алкил радикалы. Замена радикалов алкил с радикалами фенил с большой стабильностью, а также замена атомов серы, окисляющих легко, с атомами кислорода, увеличивают термическую стойкость координационных полумеров. Насколько число атомов углерода в цепи алкилрадикалов больше, настолько же больше увеличивается термическую стойкость полимеров.

в) *Кинетика термического разложения*

Реакции термического разложения координационных полимеров, представленных нами в этой работе, включаются в гетерогенные реакции типа:

$$A(т) \rightarrow B(т) + C(г),$$

по которым рассчитали энергии активации и порядок реакции по методу Фримана и Карпола [11] используясь уравнением:

$$\frac{-E\Delta(1/T)}{2{,}3\,R\Delta\log W_r} = -x + \frac{\Delta\log(\mathrm{d}W/\mathrm{d}t)}{\Delta\log W_r}.$$

Значения отметок такие же как в работе [11].

Таблица 3

Значение порядка реакции и энергии активации при термическом разложении координационных полимеров

Полимер №№	Значение порядка реакции		Энергия активации ккал	
	I фаза	II фаза	I фаза	II фаза
I	0,9	—	73	—
II	0,85	0,95	36,8	69
III	0,9	1	40	71
IV	0,9	0,95	43,5	64
V	0,95	1	45	65
VI	0,85	0,95	38,2	62
VII	0,9	1	40	66
VIII	0,90	0,95	37	68
IX	0,95	1	40	70
X	0,85	1	45	66
XI	0,95	1	35	62
XII	0,9	0,95	32	60,5

Порядок реакции и энергии активации были рассчитаны для всех отдельных этапов разложения изученных координационных полимеров (см. табл. 3).

г) *Электронные и инфракрасные спектры*

На приборе „Уникам" были зарегистрированы спектры в инфракрасных (ИК) синтетизированных полимеров в области 2,5...25 μ. Как правило, спектры поглощения в ИК одинаковые для всех координационных полимеров в данной серии кислот, но различаются в поглощении групп P(O) и P(O)O или P(S)S и P(S)O соответствующих кислот. Литературные данные утверждают, что полосы поглощения области 1 362...1 097 $см^{-1}$ объясняются продольными вибрациями связи P—O. Для поглощения группы P—S были найдены полосы поглощений в области 840...780 $см^{-1}$. Для этил полимеров полоса поглощения группы P(O)O испытывает изменения в области 1 050...1 230 $см^{-1}$. Аналогичные изменения замечаются в группе P(O) и P(S). Полоса поглощения с максимум 1 175 $см^{-1}$ группы P—O уменьшается по сравнению с полосой поглощения соответствующей группы дифенилфосфиновой кислоты и деляется на две (1 185 и 1 130 $см^{-1}$) для соответствующих полимеров UO_2^{2+} то, что является характерным для комплексообразования соединений этой кислоты с катионами металлов. Такое же изменение замечено в полосах поглощения ИК группы PO и у остальных полимеров, которыми занимается в этой работе. Такое влияние испытывают и полосы поглощения для группы UO_2^{2+} этих полимеров при значении 830 и 920 $см^{-1}$.

Для всех изученных полимеров получаем полосы поглощения в ИК соответствующих кислот характерны для комплексообразования с металлами.

Электронные спектры были зарегистрированы в этаноле в пределах 220...700 мμ на спектрофотометре CF—4.

Все координационные полимеры Co(II) имеют приблизительно одинаковые области поглощения в ультрафиолет (УФ), благодаря электронной структуре комплексных ионов Co(II). Эти области поглощения имеют максимумы в: 245, 255, 280, 290, 555, 562, 565, 585, 595 и 610 мμ для полимеров, содержающие радикалы дибутилфосфиновой кислоты. Координанционные полимеры UO_2^{2+} имеют очень слабые спектры в видимой и ультрафиолетовой областях. Практически, можно иметь в виду только поглощение с максимум в 250 мμ.

д) *Спектры электронного парамагнитного резонанса и ядерного парамагнитного резонанса*

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для твердых проб были зарегистрированы на румынском спектрометре ЭПР.

Из анализа спектров ЭПР координационных полимеров ионов UO_2^{2+} следует, что замечаются только пары электронов с противоположными спинами, а для координационных полимеров Co(II) сильный парамагнетизм.

С помощью данных полученных на основе спектров ЭПР координационных полимеров и по литературным данным [12], [13] были рассчитаны фактор и число непарных электронов, принадлежащих одному иону Co (см. табл. 4).

Таблица 4

Значения фактора g и число непарных электронов, принадлежащих одному иону Co (II)

Полимер №№	Число непарных электронов Co(II)	g	H_o Гаусс	ΔH Гаусс	γ МГз
VIII	1,12	2,0288	3216,9	39,4	9030
X	2,23	2,0257	3216,9	32,5	9030
XI	2,88	2,0227	3216,9	45,8	9030
XIII	1,09	2,0205	3216,9	26,2	9030

Спектры ядерного парамагнитного резонанса (ЯПР) координационных полимеров были зарегистрированы в растворах CCl_4 на приборе типа JNM-C-60-HL. Эти спектры утверждают наличие протонов в органических радикалах, на которые влияют структуральные ядра из основной цепи.

3. *Предполагаемая структура полученных полимеров*

Из химического анализа для изученных полимеров следует формулу $(CoR_2)_n$ и $(UO_2R_2)_n$ в которой **R** является радикалом органофосфиновой кислоты. Спектры ЭПР полимера Co показывают, что для каждого иона Co соотвествует по 3 непарных электрона то, что соответствует тетраэдрической конфигурации с высоким спином для комплексных ионов Co (II). Если у этих полимеров замещаются болше богатые электронами кислородные атомы с сернистыми атомами, менее богатыми электронами, парамагнетизм уменьшается соответственно электронам для каждого иона комплексного кобальта, то что дает конфигурацию квадратная-плоскость с низким спином.

Мы предлагаем для координационных полимеров структуру представленную в рис. 1 и 2.

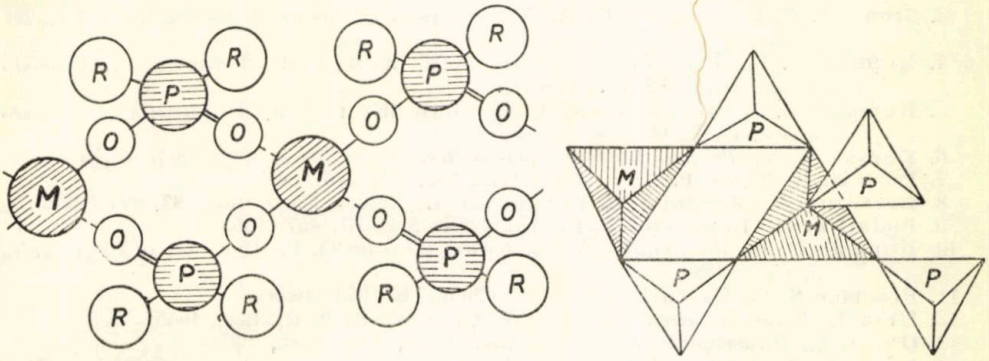


Рис. 1

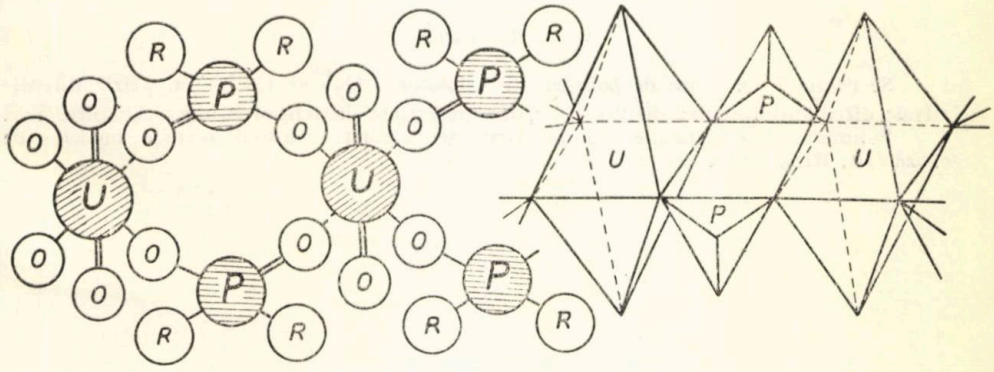


Рис. 2

Считаем, что структура этих координационных полимеров не является вполне разрешенным вопросом, поэтому в дальнейшем мы приведем новые данные для утверждения предполагаемой структуры.

Поступила 10 ноября 1970

Яский политехнический институт,
Кафедра неорганической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Block P. B., Simkin J., Ocone R. L., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1749 (1962).
2. Block P. B., Rose H. L., Schauman W. C., Roth S. E, Simkin J., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3200 (1962).
3. Stone A. C. F., Graham G. A. W., *Inorganic Polymers*. Academic Press, London, 1962.
4. Коршак В. В., Круковский С. П., Ван Жум Хан, Локшим Б., Высокомолек. соед., **69**, 583 (1967).
5. Коршак В. В., Круковский С. П., Ван Жум Хан, Локшим Б., Высокомолек. соед., **69**, 628 (1967).
6. Korşak V. V., *Progrese în chimia polimerilor*. Ed. Şt., Buc., 1968, (пер. с русского).
7. Rose H. I., Block P. B., J. Am. Chem. Soc., **87**, 276 (1965).
8. Crescenzi V., Rancotti V., Ripamonti A., J. Am. Chem. Soc., **87**, 391 (1966).
9. Podall E. H., Lapalucci T. L., J. Polymer Sci., **BI**, 457 (1963).
10. Коршак В. В., Полякова А. М., Виноградова О. В., Изв. АН СССР, с. хим., *3*, 642 (1968).
11. Freeman S. E., Carroll B., J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).
12. Ursu I., *Rezonanţă electronică de spin*. Ed. Acad. R. P. R., Buc., 1965.
13. Okaya A., *Paramagnetic Resonance*. Acad. Press, New York, 1963.
14. Lewis J., Wilkins G. R., *Modern Coordination Chemistry*. Inters. Publ. Inc., New York, 1960.
15. Spacu P., Brezeanu M., *Chimia combinaţiilor complexe*. EDP, Buc., 1969.

POLIMERI DE COORDINAŢIE AI UO_2^{2+} ŞI Co(II) CU ACIZI DIFENILFOSFINIC, DIALCHILFOSFINICI ŞI ACIZII TIO CORESPUNZĂTORI

(Rezumat)

Se prezintă noi tipuri de polimeri ai cationilor UO_2^{2+} şi Co(II) cu acizii difenilfosfinic, difenilditiofosfinic, dietilfosfinic, dietiltiofosfinic, dietilditiofosfinic şi dibutilfosfinic.

Polimerii de coordinaţie sintetizaţi au fost studiaţi folosind metode moderne de analiză (IR, RES, RMN etc.).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 1—2, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 622,34

ELEMENTE URMĂ ÎN PIRITA ŞI CALCOPIRITA DIN ZĂCĂMÎNTUL CUPRIFER DE LA BĂLAN *)

DE

CORNELIA BOTEZ, CORNELIA IOAN, RODICA SMOCOT, C. CĂRUNTU şi ERNESTINE VOLANSCHI

1. Introducere

În grupa zăcămintelor de sulfuri complexe, asociate formaţiunilor cristaline din Carpaţii orientali, se încadrează şi acumulările de sulfuri de la Bălan.

Concepţiile genetice asupra acestui tip de zăcămînt sînt foarte variate şi contradictorii. Unele concepţii admit că acumulările de sulfuri reprezintă formaţiuni hidrotermale ce nu sînt metamorfozate regional. Acest punct de vedere a fost susţinut, pentru zăcămîntul Bălan, de către Chelărescu [5] şi alţii, iar ulterior Socolescu [18] extinde ideia originii hidrotermale asupra tuturor zăcămintelor de sulfuri complexe din Carpaţii orientali. Alte concepţii admit metamorfozarea regională a acumulărilor de sulfuri, fie că acestea sînt de origine hidrotermală, sedimentară sau vulcanogen-sedimentară. În cazul zăcămîntului Bălan, indicaţiile existente sînt atît în defavoarea unei geneze pur hidrotermale cît şi a uneia pur sedimentare (Fekete şi Albert [9]). Varianta vulcanogen-sedimentară este mult susţinută în ultimii ani. Astfel Popescu [16] susţine această geneză prin raporturile structurale dintre mineralele metalice şi nemetalice. Fekete şi alţi geologi [7], care lucrează în cadrul exploatării miniere de la Bălan, aduc de asemenea unele argumente în favoarea caracterului vulcanogen-sedimentar. Krautner şi Popa [14], consideră că principalul argument în sprijinul acestei geneze îl constituie forma de zăcămînt — lentile dispuse în trepte şi concordante cu şisturile în care sînt cantonate. Prezenţa lentilelor suprapuse şi eşalonarea pe direcţie a unui număr mare de astfel de lentile indică pentru aportul de minereu surse locale, care au activat în momente succesive şi la intervale de timp destul de apropiate.

Privitor la sursa minereică, distribuţia unor elemente urmă nu este lipsită de interes. În interiorul zonelor de mineralizaţie, pe direcţie sau în adîncime, nu se constată nici o regularitate proprie unei interpretări genetice (Fekete, Albert, Marinescu, Dragu, Szabo [8]). Totuşi dacă factorii ce au determinat aportul minereic au avut un caracter constant şi uniform, înglobarea elementelor „impurităţe" în sulfurile monominerale din zăcămînt trebuie să marcheze unele regularităţi. În acest caz astfel de regularităţi pot înlesni descifrarea genezei

*) Comunicată la sesiunea ştiinţifică a Universităţii „Al. I. Cuza" din Iaşi, 26—30 octombrie 1970.

unui mineral şi corelativ geneza mineralizaţiei. Acesta este criteriul pe care ne bazăm în încercarea de a argumenta poziţia genetică a zăcămîntului cuprifer de la Bălan.

2. Compoziţia chimico-mineralogică a minereului

Cu intenţia de a separa sulfuri monominerale, în principal pirită şi calcopirită, s-au colectat probe de minereu piritos sau cuprifer. Colectarea s-a făcut după profile direcţionale şi transversale, pe zone şi lentile de minereu (fig. 1 şi tabelul 1).

Tabelul 1

Localizarea probelor de minereu

Nr. probei	Zona		Orizontul	Alte indicaţii
100	I	între $FM_1 - FM_2$ [1]	Sipoş ± 0	Abataj 4
103	I	între $FM_1 - FM_2$	Sipoş ± 0	Abataj 1
1	I	între $FM_1 - FM_2$	Wetter	Pregătirea 26 A—N
3	I	între $FM_1 - FM_2$	Wetter	Pregătirea 26 A—N
6	I	între $FM_1 - FM_2$	Wetter	Pregătirea 51—52
9	I	între $FM_1 - FM_2$	Wetter	Pregătirea 51—52
11	I	între $FM_1 - FM_2$	Wetter	Pregătirea 51—52
14	I	între $FM_1 - FM_2$	Wetter	Pregătirea 9
15	I	între $FM_1 - FM_2$	Wetter	Pregătirea 9
38	I	între $FM_1 - FM_2$	+50	Abataj 111 A
39	I	între $FM_1 - FM_2$	+50	Abataj 110 A
42	II	între $FM_1 - FM_2$	+50	Abataj 18 A
47	II	între $FM_1 - FM_2$	+50	Abataj 119 A
34	II	între $FM_1 - FM_2$	Antonio	Pregătirea 16 C
57	II	între $FM_1 - FM_2$	Antonio	Gal. tr. 1A—N
61	IV	sud de FM_1	Antonio	Abataj 120 N
64	IV	sud de FM_1	Antonio	Abataj 120 N
66	II	între $FM_1 - FM_2$	— 50	Abataj 224 A
69	II	între $FM_1 - FM_2$	— 50	Abataj 25 A—N
16	III	între $FM_1 - FM_2$	— 85	Abataj 337
17	III	între $FM_1 - FM_2$	— 85	Abataj 337
17b	III	între $FM_1 - FM_2$	— 85	Abataj 337
19	III	între $FM_1 - FM_2$	— 85	Abataj 337
20	III	între $FM_1 - FM_2$	— 85	Abataj 337
22	III	între $FM_1 - FM_2$	— 85	Abataj 337
23	III	între $FM_1 - FM_2$	— 85	Abataj 337
27	III	între $FM_1 - FM_2$	— 85	Abataj 339
31	III	între $FM_1 - FM_2$	— 85	Abataj 339
74	V	sud de FM_1	—135	Abataj 480
75	IX	sud de FM_1	—135	Abataj 479
77	IX	sud de FM_1	—135	Preabataj 479
86	VI	sud de FM_1	—135	Abataj 453
60	Galeria de coastă nr. 2 de la Fagul Cetăţii			

[1] FM — falia mare.

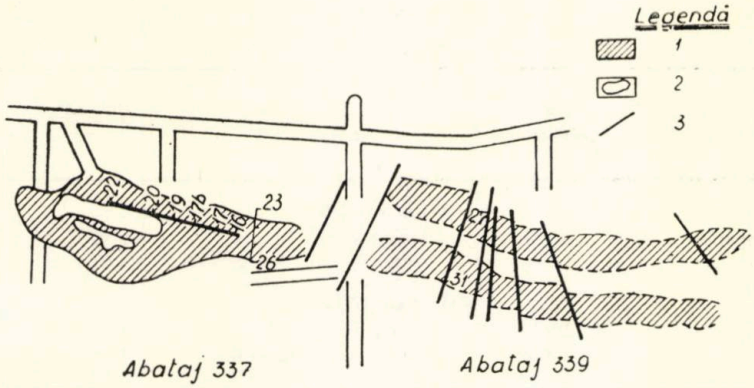


Fig. 1. — Orizontul —85 cu profilele de colectare a probelor : *1* — zona mineralizată, 2 — pilier de siguranţă, 3 — falie.

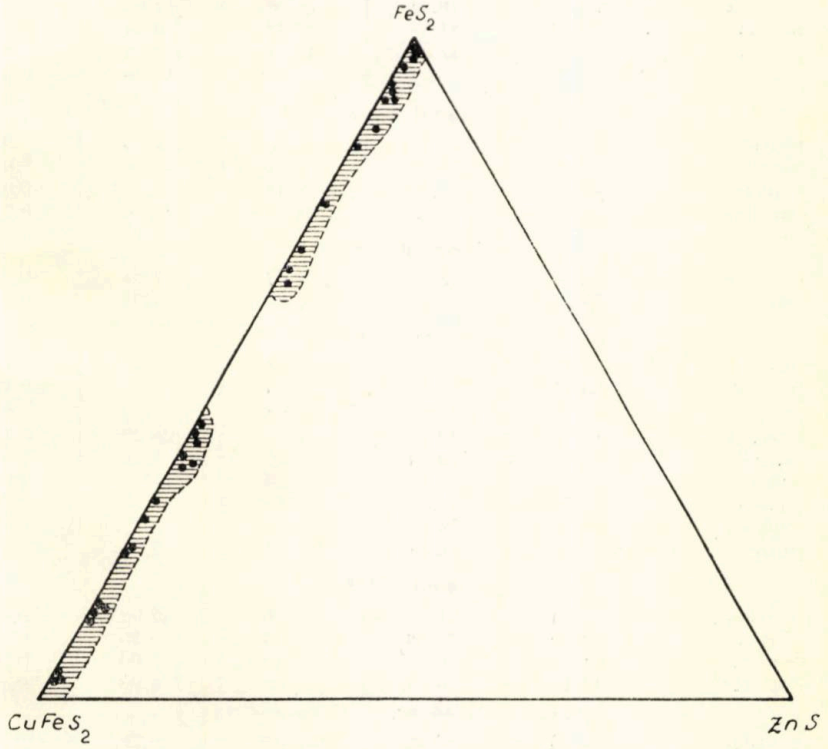


Fig. 2. — Raportul $CuFeS_2 : FeS_2 : ZnS$.

Tabelul 2

Compoziţia chimică a probelor de minereu

Nr. probei	Tipul de minereu	Reziduu insolubil	S %	Fe %	Cu %	Zn %
			Orizontul ±0			
100	cuprifer	33,16	19,42	23,68	11,52	0,062
103	cuprifer	4,88	33,80	34,65	23,01	0,200
			Orizontul Wetter			
1	cuprifer	25,00	30,01	27,93	15,75	1,400
3	piritos	19,02	40,14	35,06	1,60	0,020
6	piritos	4,98	50,40	44,02	0,38	0,005
9	piritos	27,35	35,30	33,35	—	0,053
11	piritos	17,76	36,63	41,50	—	0,030
14	piritos	36,42	31,67	31,35	—	0,039
15	cuprifer	9,70	32,40	30,65	26,54	0,200
			Orizontul +50			
38	cuprifer	43,48	18,91	18,18	17,67	0,204
39	piritos	24,46	34,54	32,82	0,84	0,204
42	piritos	11,80	37,84	34,08	3,15	0,998
47	cuprifer	9,18	33,27	32,23	17,96	0,730
			Orizontul Antonio			
34	piritos	36,84	27,38	24,40	7,00	0,046
57	cuprifer	9,48	31,41	28,39	24,60	0,067
61	cuprifer	12,28	28,80	28,40	18,00	0,031
64	cuprifer	12,72	32,83	28,72	25,86	0,710
			Orizontul −50			
66	cuprifer	10,80	29,50	30,67	27,54	0,163
69	piritos	10,24	45,36	37,80	4,94	0,130
			Orizontul −85			
16	piritos	0,72	49,36	42,95	2,40	0,110
17	piritos	38,16	30,78	27,08	1,66	0,120
17b	piritos	4,90	44,78	40,90	2,00	0,041
19	cuprifer	7,42	28,28	35,78	26,20	0,120
20	piritos	38,22	19,44	22,15	5,19	0,340
22	cuprifer	8,22	36,14	36,35	17,46	0,041
23	piritos	9,50	43,99	42,19	2,55	0,170
27	cuprifer	35,60	24,85	25,56	13,40	0,458
31	piritos	13,36	40,81	35,78	7,50	0,031
			Orizontul −135			
74	cuprifer	42,64	21,50	18,90	17,02	0,030
75	piritos	31,00	30,80	28,98	6,30	0,036
77	cuprifer	11,80	36,55	32,76	17,00	0,037
86	cuprifer	11,10	33,28	29,35	22,90	0,186
			Galeria de coastă nr. 2, Fagul Cetăţii			
60	cuprifer	9,80	36,98	34,78	19,20	0,070

Compoziția chimico-mineralogică a probelor de minereu rezultă din fig. 2, unde se reprezintă raportul $CuFeS_2 : FeS_2 : ZnS$. În grafic se separă distinct un minereu cuprifer și altul piritos, cu variații destul de mari ale chimismului. Rezultă de asemenea un conținut foarte redus în blendă, sub 1% ZnS, alături de un conținut mult mai ridicat de pirită și calcopirită.

Neomogenitatea minereului complex este evidentă chiar și în același orizont. Considerînd orizontul —85 (tabelul 2) pe profilul direcțional (probele nr. *16...22*) sau cel transversal (probele nr. *23, 27, 31*) apare alternanța minereului cuprifer cu cel piritos, sau a celui piritos cu conținuturi variate de $CuFeS_2$.

3. Distribuția elementelor urmă

Elementele urmă apar în mineralele sulfurice sub formă fie de cristale mixte izomorfe, fie de cristale mixte anomale sau de concreșteri eterogene. Unele din elementele urmă își au originea în fluidul minereic din care s-au format sulfurile. În condiții de echilibru, dacă este implicat numai un fluid minereic, ne putem aștepta la un conținut uniform al elementelor. În unele cazuri o parte din elementul impuritate este inclus pe o altă cale, fapt care depinde de factorii ce au conlucrat în procesul de cristalizare. Dacă acești factori au acționat în mod egal, distribuția elementelor urmă în diferite sulfuri din zăcămînt va prezenta regularități distincte.

Pentru a descoperi dacă există astfel de regularități în mineralele predominante din zăcămîntul Bălan, s-au preparat probe monominerale de pirită și calcopirită, folosind metode chimice și fizico-chimice. Puritatea mineralelor s-a verificat prin analiză chimică (tabelul 3) și termică diferențială (fig. 3).

Tabelul 3

Conținutul elementelor urmă în minereu și minerale pure

Nr. probei	Co	Ni	Mn	Ag	Sn	Bi	Pb
	p. p. m. = g/t = 10^{-4}%						
6							
minereu	90	180	15	2	—	9	200
pirită	110	220	< 10	3	—	< 10	—
19							
minereu	6	—	120	15	270	18	290
calcopirită	< 10	< 10	30	19	350	10	—
77							
minereu	420	285	245	60	18	640	90
calcopirită	600	200	35	45	< 30	20	—

Curbele DTA din fig. 3 reliefează distinct deosebirea dintre minereu și faza monominerală. Astfel proba nr. *17b* marchează un pic exoterm între 400°...600°C, corespunzător oxidării piritei (Asensio și Sabatier [1]) și un al doilea între 680°...790°C, posibil datorită prezenței blendei (Lévy [15]). Sulfura monominerală preparată din același eșantion prezintă efectele termice caracteristice numai piritei. La fel curbele DTA pentru proba nr. *19*, notează un pic endoterm la 760°C, caracteristic calcopiritei (Lévy, *op. cit.*).

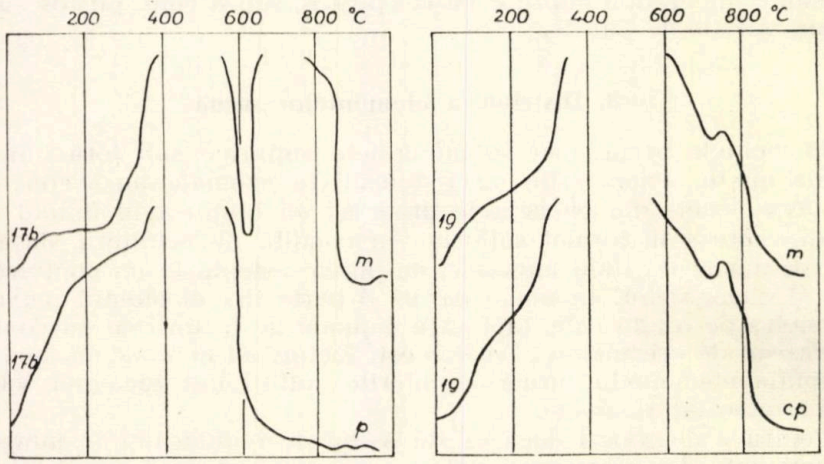


Fig. 3. — Curbele DTA pentru minereu și faza monominerală: *m* — minereu, *p* — pirită, *cp* — calcopirită.

Analiza spectrală a preparatelor din pirită și calcopirită identifică următoarele elemente urmă : Co, Ni, Mn, Ag, Sn, Bi, Pb, As, Cr.

3.1. Pirita

În afară de elementele majore Fe și S, pirita de diferite tipuri genetice conține numeroase elemente de tip „impuritate". Datorită structurii reticulare problema izomorfiei sau eterogeneității unor astfel de elemente incluse în rețea poate fi soluționată cu dificultate. În afară de Co și Ni, care formează cristale mixte izomorfe, pentru celelalte elemente nu se pot face astfel de precizări.

a) *Cobaltul și nichelul*

Numeroase studii atestă regularități de distribuție ale Co și Ni în pirită. Hegemann [3] menționează valori semnificative privind conținutul de Co și Ni în piritele de origine sedimentară (20 p. p. m. Co și

200 p. p. m. Ni), valori nesemnificative în cele hidrotermale. Sub acțiunea fenomenelor de metamorfism conținutul de Co în pirită crește iar cel de Ni scade. Cobaltul, prin proprietățile sale fizico-chimice este mai apropiat de Fe decît Ni și atunci este normal ca la temperaturi ridicate să intre în rețeaua acestui mineral mai mult Co decît Ni. După C a r s t e n s [10], conținutul de Co în piritele sedimentare este mai mic decît 100 p. p. m., iar Co<Ni, pe cînd piritele hidrotermale conțin 400...2 400 p. p. m. Co (media 500 p. p. m. Co) și Co > Ni.

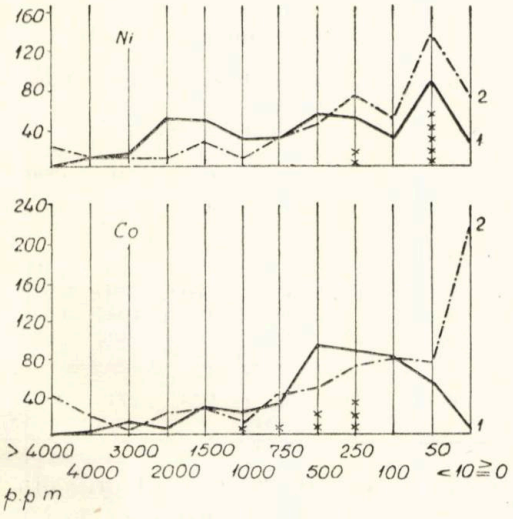


Fig. 4. — Curbele de frecvență ale conținutului de Co și Ni în pirite (după C a m b e l și J a r k o v s k y [4]: 1 — pirite singenetice metamorfozate din R.S.C., 2 — pirite hidrotermale: R.S.C.+analize H e g e m a n (1943) + analize L a n g e (1957), x — pirite zăcămîntul Bălan.

Alura curbelor de frecvență (fig. 4) pentru conținutul de Co al piritelor singenetice metamorfozate și al celor hidrotermale, după C a m b e l și J a r k o v s k y [4], relevă regularități distincte. Maximul de frecvență la piritele singenetice metamorfozate corespunde valorilor 100...500 p. p. m. Co, la cele hidrotermale valorilor 0...10 p. p. m. Co. Reprezentînd valorile obținute pentru piritele din zăcămîntul Bălan (tabelul 4), majoritatea se situează între 250...500 p. p. m. Co. Poziția acestor valori în grafic corespunde, în egală măsură, ambelor tipuri de pirită, totuși valoarea medie, 356 p.p.m. Co, poate constitui un argument în favoarea originii hidrotermale a piritei. În accepțiunea unor fenomene de metamorfism conținutul de Co putea prezenta valori și mai ridicate.

Tabelul 4

Elemente urmă în pirită

Nr. probei	Co	Ni	Mn	Ag	Sn	Bi	Pb	As	Co : Ni
	p. p. m. =g/t = 10^{-4}%								
	Orizontul Wetter								
6	110	220	< 10	3	—	< 10	—	~3 000	1 : 2
	Orizontul +50								
42	135	46	63	54	>1000	100	2 500	300...1 000	1 : 0,34
	Orizontul —50								
69	260	42	1 030	15	150	120	1 000	300...1 000	1 : 0,16
	Orizontul —85								
16	770	33	125	18	120	240	1 300	>3 000	1 :0,043
17b	450	42	165	33	70	240	2 300	>3 000	1 : 0,093
23	540	40	210	50	180	100	3 000	>3 000	1 : 0,074
31	230	160	220	23	80	90	210	~3 000	1 : 0,70
Valori medii	356	83	260 132	28	228	271	1 473	>2 200	1 : 0,233

Curbele de frecvență pentru Ni (fig. 4) prezintă maximul de frecvență, indiferent de tipul genetic al piritei, la 50 p.p.m. Ni. Piritele de la Bălan corespund acestui maxim, însă conținutul lor în Ni nu poate preciza condițiile de geneză.

După cum rezultă din fig. 5, conținutul de Co al piritelor de la Balan este mai mare decît cel de Ni, ceea ce în general caracterizează pirita de temperatură înaltă (F l e i s c h e r, *op. cit.*).

H a w l e y și N i c h o l [12] fac unele precizări cu privire la raportul Ni/Co, stabilind pentru piritele din zăcămintele hidrotermale cuprifere valoarea medie 0,17. Raportul mediu Ni/Co al piritelor din zăcămîntul Bălan este 0,233, apropiat de valoarea menționată de H a w l e y și N i c h o l.

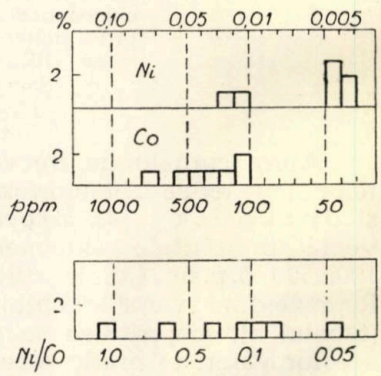


Fig. 5. — Coeficienții de distribuție ai Co și Ni în piritele din zăcămîntul Bălan.

Coeficienţii de distribuţie ai Co şi Ni în pirita de la Bălan, comparativ cu datele din literatură, susţin ipoteza genezei hidrotermale.

b) *Manganul*

Considerînd curbele de frecvenţă ale manganului (fig. 6), în pirite de diferite tipuri genetice (C a m b e l şi J a r k o v s k y [4]), maximul pentru piritele singenetice metamorfozate este 50 p.p.m. Mn, iar pentru cele hidrotermale 10 p.p.m. Mn, date care concordă şi cu cele ale lui F l e i s c h e r *(op. cit.)*.

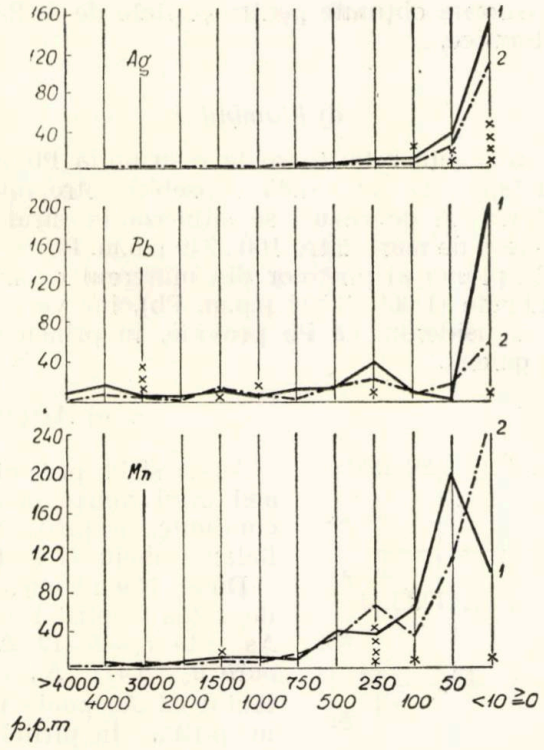


Fig. 6. — Curbele de frecvenţă ale conţinutului de Ag, Pb, Mn în pirite, după C a m b e l şi J a r k o v s k y *(op. cit.)*.

Curba 2 din fig. 6, care însumează conţinutul de Mn al piritelor hidrotermale din R.S.C., analizele efectuate de H e g e m a n n [4] precum şi cele întreprinse de L a n g e [4], pun în evidenţă şi un al doilea maxim corespunzător valorilor 100...250 p.p.m. Mn. Probele de pirită de la Bălan se încadrează în acest maxim şi conturează caracterul lor hidrotermal.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖNYVTÁR 1848

c) *Argintul*

Din datele publicate de F l e i s c h e r *(op. cit.)*, reprezentînd rezultatele a 73 de analize de Ag în pirite, rezultă în mod evident că numărul maxim de cazuri apare la conținuturi < 50 p.p.m. Ag. Același aspect este pus în evidență și de curbele de frecvență (după C a m b e l și J a r k o v s k y [4]), reprezentate în fig. 6. Alte date referitoare la conținutul de Ag în pirite nu conturează regularități semnificative.

Piritele din zăcămîntul Bălan se situează în limitele valorilor mai sus menționate (media 28 p.p.m. Ag). În acord cu părerea lui H a w l e y [11], care menționează conținuturi de Ag mai reduse în piritele de temperatură înaltă, valorile obținute pentru piritele de la Bălan pot susține aceleași efecte termice.

d) *Plumbul*

Curbele de frecvență referitoare la distribuția Pb în pirite (fig. 6) pun în evidență faptul că nu există deosebiri între diferite tipuri genetice; numărul maxim de cazuri se situează în jurul valorii $<10 \geqslant 0$ și un număr suficient de mare între 100...249 p.p.m. Pb.

Conținutul în plumb al piritelor din minereul de la Bălan are valori mult mai ridicate (1 000...3 000 p.p.m. Pb), iar valoarea medie este 1 473 p.p.m. Pb. Considerăm că Pb provine, în principal, din concreșteri epitaxice de galenă.

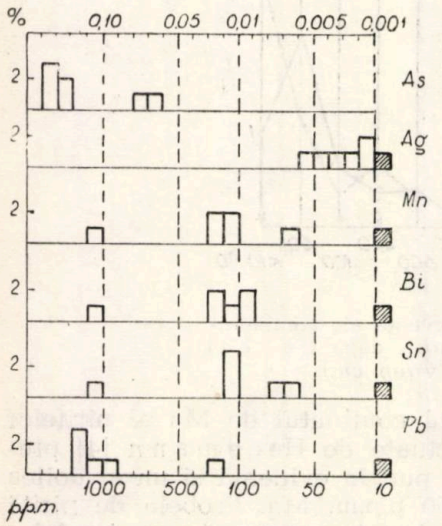


Fig. 7. — Distribuția As, Ag, Mn, Bi, Sn, Pb în pirita de la Bălan.

e) *Arsenul*

As ca și Pb prezintă valorile cele mai mari dintre elementele urmă conținute în pirita din zăcămîntul Bălan (tabelul 4 și fig. 7).

După N e u h a u s [4], constanta de rețea a piritei cu conținut de As este $a_0 = 5{,}442$ Å, iar a piritei pure $a_0 = 5{,}411$ Å, ceea ce denotă faptul că As poate fi legat izomorf în pirită. În piritele sedimentare conținutul de As este de 600...1 000 p.p.m. As, iar în cele hidrotermale de 400...700 p.p.m. As (F l e i s c h e r *(op cit.)*). Conținutul mediu (în jur de 2 000 p.p.m. As) al piritelor de la Bălan, se datorește în principal impurificării cu mispichel, mineral tipic hidrotermal și numai subordonat substituției izomorfe.

f) *Staniul şi bismutul*

Staniul şi bismutul reprezintă, în pirită, elemente urmă relativ rare. Aceste elemente apar destul de neregulat şi de aceea se dispune de puţine date asupra formei lor de apariţie.

Conţinutul mediu de Bi în piritele de la Bălan este 271 p.p.m., mult mai ridicat decît prevăd datele din literatură (10...50 p.p.m. Bi). În cazul zăcămîntului Bălan este posibil să existe o impurificare a piritei cu minerale de Bi. De altfel Fekete şi colaboratorii [7] semnalează prezenţa galeno-bismutinei ($PbBi_2S_4$) ca mineral independent.

Media conţinutului de Sn în piritele de la Bălan este 228 p.p.m. Sn. Literatura prevede atît în piritele hidrotermale cît şi în cele sedimentare cantităţi de la urme la zeci de p.p.m. Sn (Fleischer *(op. cit.)*), Cambel şi Jarkovsky [4]). Valorile de la Bălan se pot datora impurificării cu urme de casiterit, a cărei prezenţă a fost semnalată de Fekete şi colaboratori [8].

3.2. Calcopirita

În calcopirită se întîlnesc numeroase elemente impurităţi ce pot înlocui Cu sau Fe, ca de exemplu : Ag, Au, Pt, Pb, Co, Ni, Mn, Sn, Zn, de asemenea As sau Se, ce înlocuiesc sulful. În literatură există însă extrem de puţine date referitoare la distribuţia acestor elemente, în funcţie de condiţiile de formare ale calcopiritei.

Calcopirita de la Bălan conţine în cantităţi detectabile prin analiză spectrală : Co, Ni, Mn, Ag, Sn, Bi, Pb, As şi în cîteva cazuri Cr (tabelul 5).

a) *Cobaltul şi nichelul*

Fără a putea trasa curbe de frecvenţă specifice unor tipuri genetice de calcopirită, distribuţia Co şi Ni prezintă unele regularităţi evidente.

Conţinutul mediu de Co în calcopirită este mult mai redus decît cel în pirită, (135 p.p.m. Co respectiv 356 p.p.m. Co). În condiţii în care pirita şi calcopirita s-au format simultan iar sursa minereică este unică, cantitatea de Co înglobată ca microelement va depinde de coeficienţii structurali ai mineralului gazdă.

Hawley şi Nichol [12] găsesc în calcopirita din zăcămintele hidrotermale cuprifere un conţinut de 55...490 p.p.m. Co, ordinea preferenţială de concentrare fiind : pirită, calcopirită. Sub acest aspect coeficienţii de distribuţie ai Co în pirita şi calcopirita de la Bălan, corespund zăcămintelor hidrotermale cuprifere.

Analizînd graficul din fig. 8, în care se reprezintă curbele de frecvenţă ale Co, trasate în baza datelor din literatură, şi valorile corespunzătoare pentru calcopirita de la Bălan, se constată o dispersare destul de

Tabelul 5

Elemente urmă în calcopirită

Nr. probei	Co	Ni	Mn	Ag	Sn	Bi	Pb	As	Co : Ni
	p. p. m. =g/t= 10^{-4}%								
					Orizontul ±0				
103	—	<10	50	44	1 100	< 10	—	<300	1 : 1
					Orizontul Wetter				
1	120	<10	175	120	1 050	130	>3 000	<300	1 : 0,083
15	< 10	<10	50	65	360	< 10	—	<300	1 : 1
					Orizontul +50				
47	—	<10	300	36	1 300	< 10	—	<300	1 : 1
					Orizontul Antonio				
57	60	<10	26	160	120	290	>3 000	<300	1 : 0,17
61	400	66	56	35	70	350	—	1 000...3 000	1 : 0,16
64	30	<10	250	74	100	< 10	360	<300	1 : 0,33
					Orizontul −50				
66	185	15	1 100	115	370	1 600	2 500	850	1 :0,08
					Orizontul −85				
19	< 10	<10	30	19	350	10	—	<300	1 : 1
22	175	10	90	85	130	140	280	600	1 : 0,06
					Orizontul −135				
77	600	200	35	45	< 30	20	—	1 700	1 : 0,33
					Fagul Cetăţii				
60	30	22	32	280	190	< 10	—	<300	1 : 0,73
Valori medii	135	~52	183 60	90	431	~216	~761	~630	1 : 0,237

largă a acestora din urmă. Acest aspect poate constitui efectul unor procese adiacente care au intervenit în faza de cristalizare.

În ceea ce priveşte distribuţia Ni în calcopirită (fig. 8), curba de frecvenţă prezintă un maxim situat între 0...49 p.p.m. Ni, unde se încadrează şi probele de la Bălan. După H a w l e y şi N i c h o l *(op. cit.)*

Ni din depozitele hidrotermale cuprifere variază între limitele 7...14 p.p.m. Ni. Pentru același tip de calcopirită, R o s e [17] menționează intervalul de la zero la zeci de p.p.m. Ni. În concordanță cu aceste date, coeficientul de distribuție al Ni în calcopirita de la Bălan sugerează geneza hidrotermală.

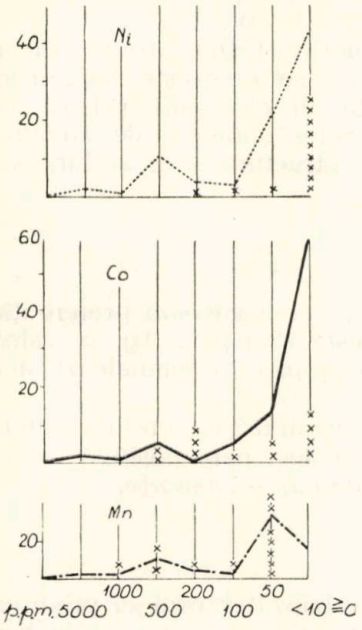


Fig. 8. — Curbele de frecvență ale conținutului de Ni, Co, Mn, în calcopirită (F l e i s c h e r).

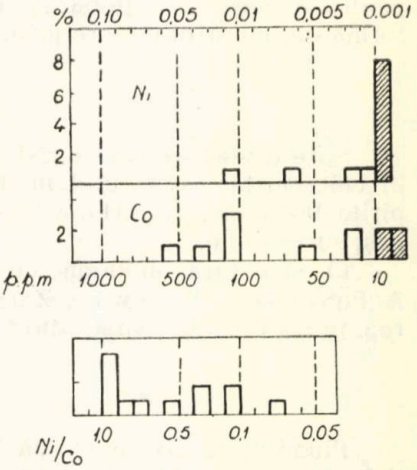


Fig. 9. — Coeficienții de distribuție ai Co și Ni în calcopirita din zăcămîntul Bălan.

Ni prezintă aceeași concentrare preferențială ca și Co ; conținutul mediu în calcopirită este 32 p.p.m. Ni, iar în pirită 83 p.p.m. Ni.

Analog piritei de la Bălan, conținutul de Ni în calcopirită este mai redus decît cel de Co (fig. 9). Același fenomen se întîlnește și în minereu, conținutul mediu al probelor geologice din zăcămînt în perioada anilor 1961—1964 fiind 103 p.p.m. Co și 14 p.p.m. Ni [8]. La aceasta se adaugă și faptul că valorile raportului mediu Ni/Co în pirită și calcopirită aproape coincid (0,233 în pirită și 0,237 în calcopirită). Raportul mediu Ni/Co pe zăcămînt este 0,136.

Pentru zăcămintele hidrotermale cuprifere, după H a w l e y și N i c h o l *(op. cit.)*, raportul mediu Ni/Co în calcopirită este în jur de 0,2. Toate aceste similitudini reflectă sursa comună a Co și Ni, precum și condiții similare în procesul de cristalizare al piritei și calcopiritei.

b) *Manganul*

Analog nichelului, conținutul de Mn al calcopiritei de la Bălan corespunde maximului curbei de frecvență (fig. 8). Eliminînd valorile extreme, conținutul mediu de Mn în calcopirită este 60 p.p.m. Mn. Comparînd această valoare cu cea găsită în pirită (132 p.p.m. Mn), se constată ceeași concentrare preferențială ca și pentru Co și Ni.

Sulfura izostructurală cu pirita este haueritul (MnS_2), totuși Mn nu înlocuiește izomorf Fe în pirită. Acest fapt se datorește legăturilor chimice deosebite la hauerit față de pirită. În alabandin (MnS) s-ar putea ca legătura Mn—S să aibă un caracter suficient de covalent pentru a permite înglobarea manganului în structura unor sulfuri, sub formă de impuritate eterogenă.

c) *Argintul*

Spre deosebire de Co, Ni, Mn, argintul se concentrează preferențial în calcopirită. Conținutul mediu în pirită este 28 p.p.m. Ag, în calcopirită 90 p.p.m. Ag. Hawley și Nichol *(op. cit.)* semnalează aceeași succesiune.

O structură analogă cu calcopirita prezintă mineralul sintetic $AgFeS_2$ (Deer, Howie, Zussman [6]) și deci pare posibilă formarea, în condiții de temperatură, a unor cristale mixte izomorfe.

d) *Plumbul*

Plumbul se concentrează în pirită, corespunzător ordinei preferențiale în minereurile hidrotermale cuprifere (Hawley și Nichol *(op. cit.)*). Conținutul mediu în pirita de la Bălan este 1 473 p.p.m. Pb, iar în calcopirita din același zăcămînt 761 p.p.m. Pb.

e) *Arsenul*

Conținutul de As este mai redus în calcopirită decît în pirită ; valoarea medie a conținutului de As în pirită este în jur de 2 000 p.p.m. As, iar în calcopirită 630 p.p.m. As. Prezența arsenului o atribuim asocierii de mispichel și substituției izomorfe.

f) *Staniul și bismutul*

După cum rezultă din fig. 10, staniul este unul din elementele urmă care se concentrează în calcopirită. Conținutul mediu este 431 p.p.m. Sn. căreia i se poate datora și conținutul mai însemnat de Sn. Această asocăreia se poate datora și conținutul mai însemnat de Sn. Această asociere este caracteristică unor zăcăminte hidrotermale cu conținut de Sn (Betehtin [2]).

Bismutul, în 6 din 12 probe de calcopirită, este în cantităţi mai mici decît 10 p.p.m. Bi, iar în rest prezintă valori cu oscilaţii foarte mari, cuprinse între 130 şi 1 600 p.p.m. Bi. Este foarte probabil să fie vorba de impurităţi eterogene ale unor minerale de Bi.

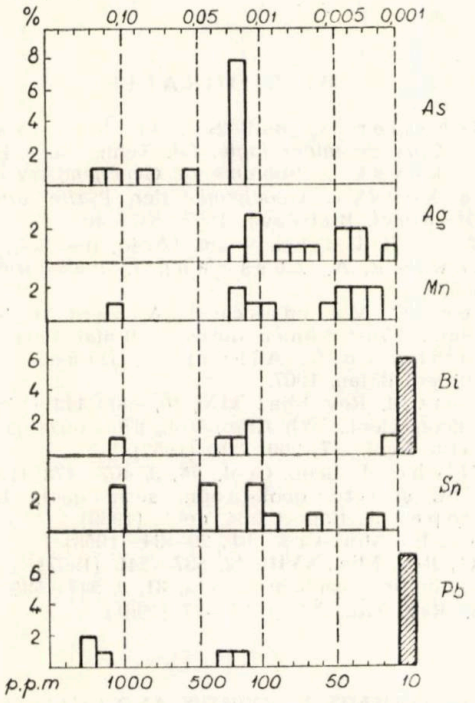


Fig. 10. — Distribuţia As, Ag, Mn, Bi, Sn, Pb în calcopirita de la Bălan.

4. Concluzii

Concluziile ce rezultă din studiul elementelor urmă în pirita şi calcopirita din zăcămîntul Bălan sînt următoarele :

1° Ordinea specifică de concentrare preferenţială a elementelor urmă — Co, Ni, Mn, Pb, As în pirită şi Ag, Sn în calcopirită — este corespunzătoare unor efecte termice mai pronunţate în procesul de cristalizare a sulfurilor.

2° Conţinutul de Co este mai mare decît cel de Ni, atît în fazele monominerale (pirită şi calcopirită), cît şi în întreaga mineralizaţie. Raportul Ni/Co este sensibil acelaşi, 0,233 în pirită şi 0,237 în calcopirită. Aceste similitudini în distribuţia Co şi Ni preconizează sursa unică a fluidului mineric.

3° Coeficienții de distribuție ai Co, Ni, Ag, Sn, As, în pirita și calcopirita din zăcămîntul Bălan, reflectă procese genetice corespunzătoare stadiului hidrotermal.

Primită la 5 noiembrie 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie generală

BIBLIOGRAFIE

1. Asensio I., Sabatier G., Bull. Soc. Fr. Min., Crist., **81**, 12—15 (1958).
2. Betehtin A. G., *Curs de mineralogie*. Ed. Tehn., Buc., 1953, (trad. din l. rusă).
3. Cambel B., Jarkovsky, *Problems of Geochemistry*. 1965, 249—266.
4. Cambel B., Jarkovsky, *Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakei*. Bratislava, 1967, 337—403.
5. Chelărescu Al., C. R. Inst. Sci. Roum. (Acad. des Sci.) **III**, *2*, 242—245 (1939).
6. Deer W. A., Howie R. A., Zussmann J., *Rock-forming minerals, Non-Silicates*. 1966.
7. Fekete A., Grecu C., Marinescu E., Albert M., Szabo N., Comunicare la Ses. tehn. șt., Inst. Minier Mureș, 7—9 mai 1965.
8. Fekete A., Marinescu E., Albert M., Dragu C., Szabo N., Raport Întrep. minieră Bălan, 1967.
9. Fekete A., Albert M., Rev. Min., **XIX**, *10*, 430—440 (1968).
10. Fleischer M., Econ. Geol., 50th Aniv. Vol., 970—1 024 (1955).
11. Hawley J. E., Econ. Geol., **47**, 260—304 (1952).
12. Hawley J. E., Nichol I., Econ. Geol., **56**, *3*, 467—478, (1961).
13. Kraütner H., St. și cerc. geol.-geogr., seria geol. **1**, *10*, 195—229 (1965).
14. Kraütner H., Popa Gh., Raport Inst. geol., (1969).
15. Lévy C., Bull. Soc., Fr., Min., Crist., **81**, 29—34 (1958).
16. Popescu Gh. C., Rev. Min., **XVIII**, *12*, 537—541 (1967).
17. Rose A. W., Geochim. et Cosmochim. Acta, **31**, *4*, 547—585 (1967).
18. Socolescu M., Rev. Min., **XII**, *1*, 30—37 (1961).

TRACE ELEMENTS IN PYRITES AND CHALCOPYRITES IN COPPER DEPOSITS FROM BĂLAN

(Summary)

The study of trace elements in pyrites and chalcopyrites shows a specific order of preferential concentration; Co, Ni, Mn, Pb and As are concentrated in pyrites, Ag and Sn in chalcopyrites.

Both in monomineral phases — pyrites and chalcopyrites — and in the whole mineralization from the deposits Co>Ni.

The ratio Ni/Co is appreciably the same 0.233 in pyrites and 0.237 in chalcopyrites. These similitudes in the distribution of Co and Ni foresee a unique source of the ore fluid.

The distribution coefficients of Co, Ni, Ag, Sn and As attest genetic processes corresponding to the hydrothermal stage.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 1—2, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 545.33; 546.562

REDUCEREA PE PICĂTURĂ DE MERCUR A Cu^{2+} DINTR-UN AMESTEC APĂ—ETANOL

DE

CORNELIA IOAN, GH. BURLACU şi ELENA ŞTEFANCU

În cîteva note anterioare [1], [2] s-a arătat că azotitul de sodiu poate fi întrebuinţat la dozarea unor cationi ca de exemplu: Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} etc. Acest electrolit de bază prezintă avantajul că permite dozarea simultană a ionilor citaţi, avînd loc reduceri reversibile pe picătura de mercur şi formarea unor trepte bine conturate. În acelaşi timp, în prezenţa azotitului de sodiu, se dizolvă sulfatul de plumb rezultat la solvirea cu amestecul $HCl—HNO_3$ a minereurilor ce conţin PbS.

Deoarece într-o notă precedentă [3] am studiat unele caracteristici polarografice ale Al^{3+} şi Fe^{3+} în amestec de solvenţi ne-am propus să cercetăm comportarea polarografică a Cu^{2+} în mediul apă—etanol cu scopul de a stabili condiţiile lui de dozare dintr-un amestec cu aceşti ioni.

Unii autori recomandă folosirea mediului apă—etanol pentru determinarea polarografică a unor cationi. Astfel E. S. Peracchio şi V. W. Meloche [4] studiază comportarea polarografică a ionilor metalelor alcaline în acest mediu şi constată că Li^+ formează o treaptă mai bine conturată ca în apă pură. Se constată de asemenea că au loc reduceri reversibile pe picătura de mercur şi că înălţimea treptei scade la creşterea conţinutului în etanol. Studii asemănătoare au fost întreprinse de I. Zlotowski şi I. M. Kolthoff [5]. Aceşti autori găsesc că mediul cel mai adecvat pentru determinarea Na^+ şi K^+ îl constituie soluţia 50% etanol şi explică micşorarea înălţimei treptei la adaos de etanol prin micşorarea conductibilităţii echivalente a ionului la diluare infinită. În aceste cazuri se recomandă metoda polarografică pentru determinarea rapidă a coeficientului de difuzie şi a mobilităţii ionice la diluare infinită.

Noi am constatat că şi ionul Cu^{2+} se reduce reversibil pe picătura de mercur [6] în mediul apă—etanol folosind azotitul de sodiu 2 *m* ca electrolit de bază. Se formează astfel două praguri bine conturate dar cu o înălţime mult mai mică ca aceea obţinută în apă pură. Se remarcă faptul că la mărirea conţinutului în alcool înălţimea treptei se micşorează şi mai mult (fig. 1). Astfel într-un mediu ce conţine 53,2% (vol.)

etanol, înălțimea celui de al doilea prag al Cu^{2+} se reduce aproape cu 50% din valoarea obținută în apă pură. Curbele din fig. 1 au fost ridicate folosind ca anod un electrod saturat de calomel. Se remarcă totodată că $E_{1/2}$ (ESC) se negativează pe măsură ce conținutul în alcool

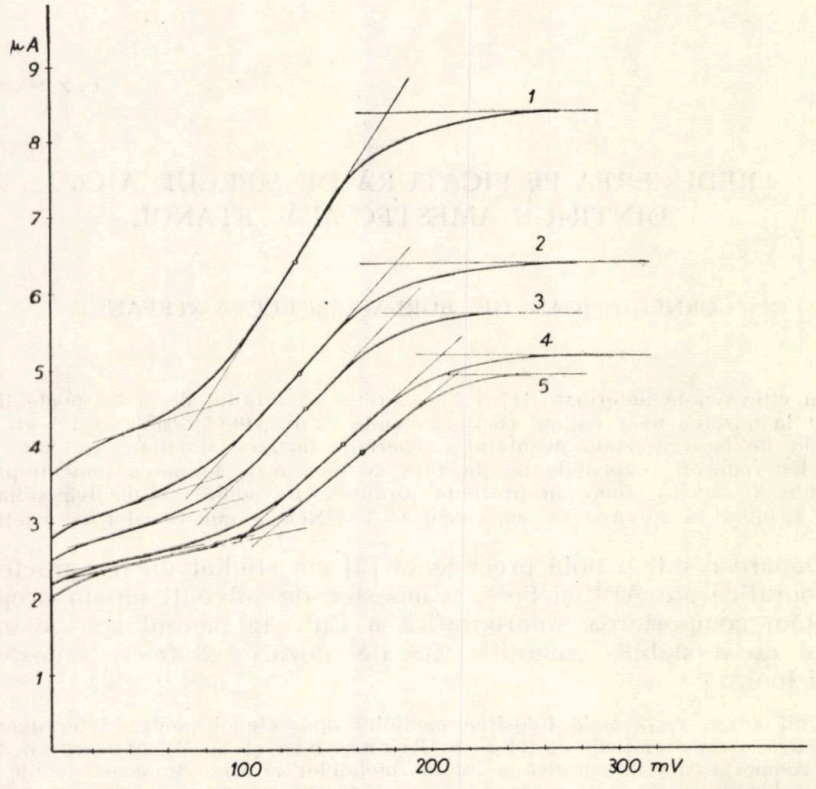


Fig. 1. — 2 ml Cu^{2+} 0,015 m + x ml C_2H_5OH+y ml H_2O+10 ml $NaNO_2$ 6 m+2 ml gel 0,2% : *1* — x=0, y=16, 2 — x=4, y=12, 3 — x=8, y=8, *4* — x=12, y=4, 5 — x=16, y=0.

crește peste proporția de 26,6% (vol.). Ținînd cont de faptul că introducerea solventului neapos produce o creștere a rezistenței mediului s-au făcut corecțiile necesare ale lui $E_{1/2}$. În acest scop s-a folosit procedeul propus de G. Schöber [7] pentru fenomene reversibile, folosindu-se metoda tangentei la $E_{1/2}$. Valorile obținute pentru R, iR la $E_{1/2}$ și $E_{1/2}$ corectat ($E_{1/2\,c}$) sînt redate în tabelul 1.

Ținînd seama de cercetările lui I. Zlotowski și I. M. Kolthoff *(op. cit.)* micșorarea înălțimii pragului poate fi explicată prin modificarea coeficientului de difuzie (D) produsă de modificarea conducti-

Tabelul 1

Concentrația în etanol % vol.*)	$E_{1/2}$ mV	i la $E_{1/2}$ μA	R Ω	iR mV	$E_{1/2c}$ mV
0	130	6,2	750	4,65	125,35
13,3	130	4,95	1 000	4,95	125,05
26,6	135	4,64	1 800	8,35	126,65
39,9	154	4,02	2 250	9,04	144,96
53,2	164	3,6	2 750	9,90	154,1

*) Peste tot concentrația în alcool a fost exprimată în % vol. de alcool 95,5%.

bilității echivalente a ionului la diluare infinită (λ^0), după cum rezultă din relația :

$$D = \frac{RT\lambda^0}{nF^2}.$$

Modificarea sensibilă a valorii $E_{1/2c}$ în mediu cu conținut în etanol mai mare decît 26,6% (vol.) s-ar putea explica prin schimbarea structurii complexului reductibil. Într-o notă anterioară [8] am găsit pe cale polarografică, că în mediu apos se formează complecși de forma $[Cu(NO_2)_4]^{2-}$. Într-o lucrare mai recentă D. M. L. Goodgame și M. A. Hitchman [9], prin analiza spectrelor în infraroșu, a spectrelor electronice și a momentelor magnetice, au găsit aceeași structură a ionului în combinația (O—cat) $[Cu(NO_2)_4]$ unde O—cat = [O—xililen-bi-(trifenilfosfoniu)]$^{2+}$. În plus, prin analogie cu ionii complecși similari $[Co(NO_2)_4]^{2-}$ și $[Zn(NO_2)_4]^{2-}$, datele spectrale dovedesc că grupele nitrit sînt legate bidentat prin oxigen de ionul metalic, acesta fiind 8-coordinat. Se ajunge la concluzia că patru din cele opt legături O—Metal sînt mai scurte ca celelalte, prin urmare cîmpul ligand are un caracter nesimetric. Acest fapt este explicat prin volumul mai mic al ionilor Cu^{2+}, Zn^{2+} și Co^{2+}, care pot furniza mai greu formații de patru inele chelate simetric în comparație cu ionii mai mari (Mn^{2+}, Cd^{2+} și Hg^{2+}). Se constată totodată modificarea acestor spectre cînd substanța se află în soluție precum și la adaos de nitrat de tetrametilamoniu și nu se poate stabili cu exactitate dacă trebuie adoptată o aranjare unidentată sau una bidentată nesimetrică. Admițînd o aranjare bidentată nesimetrică în $[Cu(NO_2)_4]^{2-}$ se poate explica faptul că prin modificarea mediului sau prin adaos de alte substanțe geometria complexului se poate schimba ușor. De aceea este probabil ca la creșterea conținutului în

etanol reducerea pe picătura de mercur se va face mai greu și deci $E_{1/2}$ se deplasează spre potențiale mai negative.

În apă pură, în prezența acizilor sau a sărurilor care prin hidroliză furnizează medii acide, dozarea Cu^{2+} în prezența azotitului de sodiu este dificilă din cauza vaporilor nitroși puși în libertate. Astfel, deși Al^{3+} provenit din $Al_2(SO_4)_3$ precipită în prezența azotitului de sodiu:

$$Al^{3+}+NO_2^-+H_2O = Al(OH)_3+3NO+3NO_2 ,$$

procesul decurge destul de anevoios datorită caracterului acid al soluției de $Al_2(SO_4)_3$. În plus vaporii nitroși formați deformează treapta Cu^{2+} și nu mai este posibilă folosirea ei în scopuri analitice (fig. 2, curba *1*). Pentru a înlătura aceste dificultăți s-a adăugat soluției etanol care formează ușor esteri cu acidul azotos și cu anhidrida lui, obținîndu-se nitritul de etil, cu o mare viteză de reacție [10]:

$$2C_2H_5OH+N_2O_3 \rightarrow 2C_2H_5O-NO+H_2O.$$

De asemenea acizii bibazici, de exemplu H_2SO_4, dau esteri acizi, respectiv sulfatul acid de etil:

$$C_2H_5OH+H_2SO_4 \rightleftarrows C_2H_5-O-SO_3H+H_2O.$$

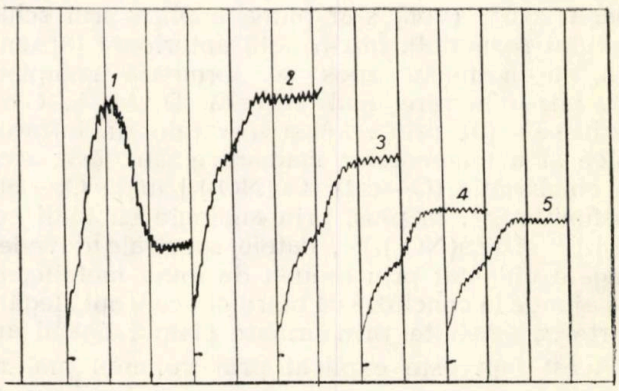


Fig. 2. — 1 ml Cu^{2+} 0,015 *m*+3 ml Al^{3+} 0,1 *m*+5 ml $NaNO_2$ 6 *m*+1 ml gel 0,2%+x ml H_2O+y ml C_2H_5OH: *1* — x=5, y=0, 2 — x=4,5, y=0,5, 3 — x=3,5, y=1,5, *4* — x=1,5, y=3,5, 5 — x=0,5, y=4,5; ac.=3,8 V; sensibilitatea pentru *1* a fost 1/150, pentru 2...5 a fost 1/40.

Faptul că acidul azotos și anhidrida lui intervin într-o combinație neionică face posibilă precipitarea rapidă a $Al(OH)_3$ cu $NaNO_2$ chiar din soluții cu caracter acid și aceasta cu atît mai ușor cu cît conținutul în alcool este mai mare. Astfel în soluție ce conține 3,3% (vol.) alcool

etilic ionul Al^{3+} hidrolizează repede, nu se obțin vapori nitroși, precipitatul se poate separa imediat și prin polarografierea filtratului se obțin cele două trepte ale Cu^{2+} foarte bine conturate (fig. 2, curba 2), care pot fi folosite în scopuri analitice. Pe măsură ce crește conținutul de alcool de la 3,3% la 29,7% (vol.) precipitarea Al^{3+} are loc mai repede, cele două trepte ale Cu^{2+} se conturează mai bine, dar înălțimea lor totală este din ce în ce mai mică (fig. 2, curbele 2...5). Pentru obținarea unor curbe reproductibile, hidrogenul folosit ca gaz inert, a fost inițial trecut printr-un vas spălător ce conținea o soluție de aceeași compoziție cu aceea polarografiată. Timpul de barbotare a fost constant în toate probele (30 min). Rezultate mai bune s-au obținut prin folosirea azotului ca gaz inert.

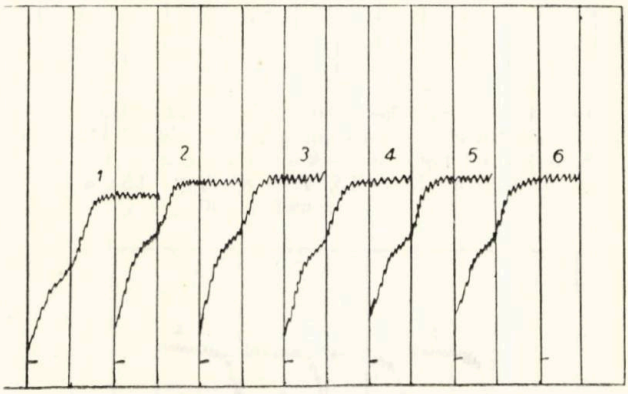


Fig. 3. — 1 ml Cu^{2+} 0,015 *m*+2,5 ml C_2H_5OH+5 ml $NaNO_2$ 6 *m*+1 ml gel 0,2%+x ml Al^{3+} 0,1 *m*+y ml H_2O: *1* — x=0, y=5,5, 2 — x=1,5, y=4, 3 — x=3, y=2,5, *4* — x=4,5, y=1, 5 — x=1 ml Al^{3+} 1 *m*, y=4,5, *6* — x=2 ml Al^{3+} 1 *m*, y=3,5; ac.=3,8 V; sensib.=1/40.

Deoarece în timpul precipitării Al^{3+} ionul Cu^{2+} poate fi adsorbit pe precipitat, s-a cercetat influența concentrației Al^{3+}. S-a constatat că în mediu de etanol 16,5% (vol.) treapta Cu^{2+} este mai mare chiar în prezența Al^{3+} decît în absența lui. Dacă concentrația Cu^{2+} este 0,001 *m* și cea a Al^{3+} variază de la 0,01 *m* la 0,13 *m* pragul Cu^{2+} rămîne constant (fig. 3). Acest fapt ar dovedi că fenomenul de adsorbție al Cu^{2+} nu exercită o influență vizibilă și este posibil ca în aceste condiții curbele să fie folosite în scopuri analitice. Numai la cantități mari de Al^{3+} (0,2 *m*) se observă o mărire a pragului și în același timp o conturare mai slabă a celor două trepte, ca urmare a consumării azotitului de sodiu.

S-a cercetat de asemenea influența adaosului de acid. S-a constatat că în soluții ce conțin Cu^{2+} 0,001 *m*, $NaNO_2$ 2 *m*, alcool 16,5%

(vol.) şi la care s-a adăugat H_2SO_4 corespunzător unei concentraţii 0,033 *m*...0,13 *m* se obţin trepte de aceeaşi înălţime dar mai mari ca acelea care rezultă în absenţa acidului (fig. 4).

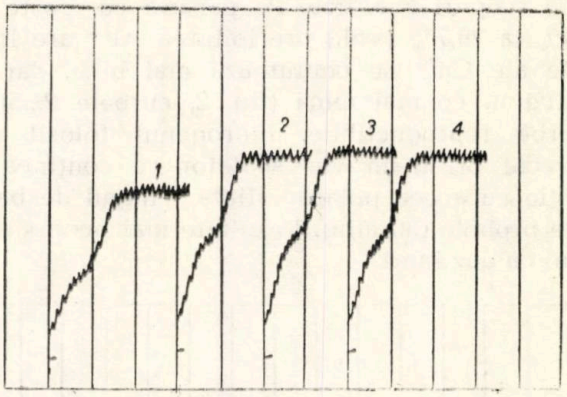


Fig. 4. — 1 ml Cu^{2+} 0,015 *m*+2,5 ml C_2H_5OH+ +5 ml $NaNO_2$ 6 *m*+1 ml gel 0,2%+x ml H_2SO_4 1 *m*+ y ml H_2O : *1* — x=0, y=5,5, *2* — x=0,5, y=5, *3* — x=1, y=4,5, *4* — x=2, y=3,5 ; ac.= =3,8 V ; sensib.=1/40.

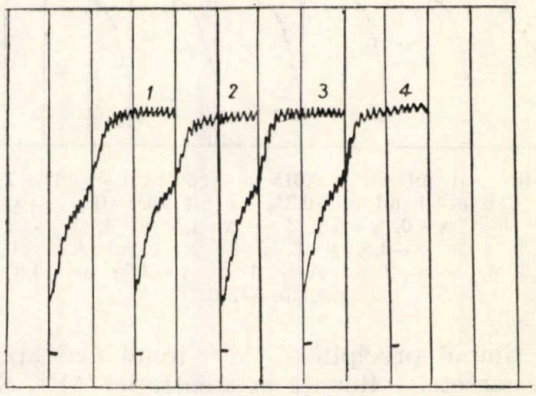


Fig. 5. — 1 ml Cu^{2+} 0,015 *m*+1 ml Al^{3+} 0,72 *m*+ +2,5 ml C_2H_5OH+5 ml $NaNO_2$ 6 *m*+1 ml gel 0,2%+x ml H_2SO_4 1 *m*+y ml H_2O : 1 — x=0, y=4,5, 2 — x=1, y=3,5, *3* — x=2, y=2,5, *4* — x=3, y=1,5 ; ac.=3,8 V ; sensib.=1/30.

Dacă soluţia conţine şi Al^{3+} 0,048 *m* şi se adaugă H_2SO_4 corespunzător unei concentraţii 0,066 *m*...0,2 *m*, $Al(OH)_3$ precipită imediat şi nu se degajă vapori nitroşi. După separarea precipitatului înălţimea totală a treptei Cu^{2+} a rămas aproape constantă şi egală cu cea obţinută în absenţa H_2SO_4 (fig. 5).

Pentru a verifica posibilitatea de dozare a Cu^{2+} în aceste condiții, s-au cercetat soluțiile cu conținut 16,5% (vol.) etanol, Al^{3+} 0,02 *m* și $NaNO_2$ 2 *m* în care s-a variat concentrația Cu^{2+} de la 0,00026 *m* la 0,00175 *m*. Înălțimea totală a celor două praguri ale Cu^{2+} a fost în aceste cazuri direct proporțională cu concentrația sa, dreapta de etalonare trecînd prin originea axelor de coordonate (fig. 6). Pentru soluții avînd concentrații cuprinse între $5 \cdot 10^{-4}$ *m* și $17{,}5 \cdot 10^{-4}$ *m* eroarea relativă înregistrată a fost de 1,5%...3%, iar pentru soluții mai diluate decît 5.10^{-4} *m* eroarea a fost de 7%...8%.

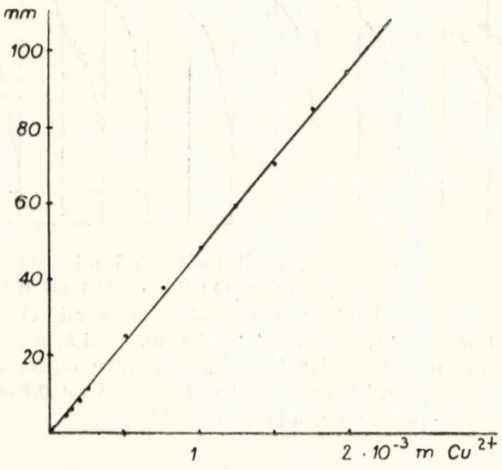


Fig. 6.

În prezența ionilor Fe^{3+}, proveniți din $Fe_2(SO_4)_3$, se observă fenomene asemănătoare ca și în cazul Al^{3+}. În mediu apos, în $NaNO_2$ 2 *m*, hidroliza Fe^{3+} se produce anevoios, mai ales dacă ionul Fe^{3+} este prezent în cantitate mare. Dacă însă se lucrează în mediu de 16,5% (vol.) alcool etilic separarea $Fe(OH)_3$ are loc repede și prin polarografiere se obțin treptele Cu^{2+} bine conturate, dacă acesta se află în amestec (fig. 7, curbele *1* și 2). În prezența Fe^{3+} în concentrații de 0,006 *m*...0,03 *m* treapta Cu^{2+} în soluție 0,001 *m* rămîne constantă (fig. 7, curbele *3*...5). La soluții mai concentrate în Fe^{3+} (0,03 *m*...0,17 *m*) treapta Cu^{2+} scade, ceea ce pune în evidență fenomene de adsorbție mai puternice ale Cu^{2+} pe precipitatul de $Fe(OH)_3$ (fig. 7, curbele *6*...*8*).

Din mediu acid este posibil de asemenea să se separe fierul. În soluții 0,017 *m* Fe^{3+} în care concentrația H_2SO_4 a variat între 0,06 *m* și 0,2 *m*, după separarea precipitatului, treapta Cu^{2+} rămîne constantă, iar la concentrații mai ridicate decît 0,2 *m*, aceasta crește vizibil și se remarcă și o mai slabă conturare a pragurilor (fig. 8).

Posibilitatea de dozare a Cu^{2+} a fost verificată din soluţii în care concentraţia acestuia a variat între 0,0005 *m* şi 0,0025 *m* şi care conţineau Fe^{3+} 0,02 *m*, $NaNO_2$ 2 *m* şi alcool etilic 16,5% (vol.). După sepa-

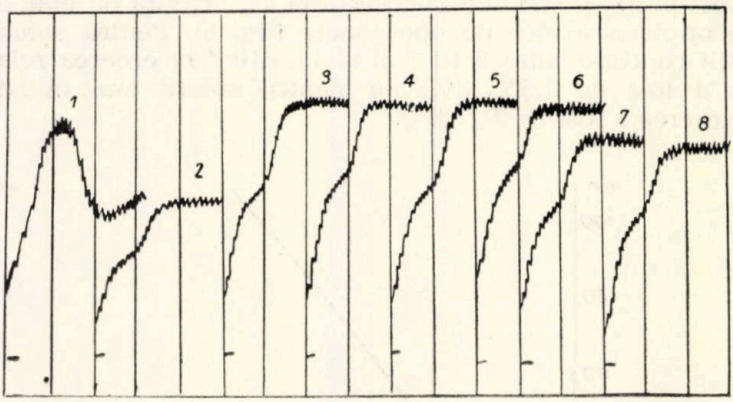


Fig. 7. — 1 ml Cu^{2+} 0,015 *m*+x ml Fe^{3+} +2,5 ml C_2H_5OH+5 ml $NaNO_2$ 6 *m*+1 ml gel 0,2%+y ml H_2O : *1* — x=3 ml 0,1 *m*, y=5, C_2H_5OH=0, *2* — x=3 ml 0,1 *m*, y=2,5, *3* — x=1 ml 0,1 *m*, y=4,5, *4* — x=3 ml 0,1 *m*, y=2,5, *5* — x=4 ml 0,1 *m*, y=1,5, *6* — x=1 ml ac.=3,8 V, sensib. pentru curba *1* — 1/200, pentru curba *2* — 1/40, 0,5 *m*, y=4,5, *7* — x=3 ml 0,5 *m*, y =2,5, *8* — x=5 ml 0,1 *m*, y=0,5 ; pentru curbele *3*...*8* — 1/30.

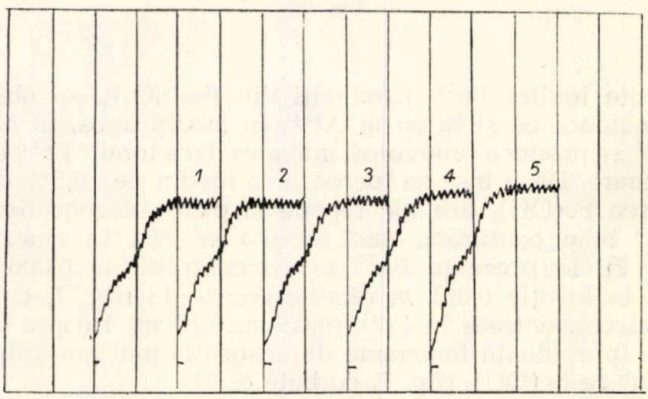


Fig. 8. — 1 ml Cu^{2+} 0,015 *m*+0,5 ml Fe^{3+} 0,5 *m*+2,5 ml C_2H_5OH+5 ml $NaNO_2$ 6 *m*+1 ml gel 0,2%+x ml H_2SO_4 1 *m*+y ml H_2O : *1* — x=1, y=4, *2* — x=2, y=3, *3* — x=3, y=2, *4* — x=4, y=1, *5* — x=5, y=0 ; ac.=3,8 V, sensib.=1/40.

rarea Fe^{3+} treapta polarografică totală a Cu^{2+} a fost direct proporțională cu concentrația sa, dreapta de etalonare trecînd prin originea axelor de coordonate (fig. 9). Erorile înregistrate au rămas în cadrul valorilor obținute în prezența Al^{3+}.

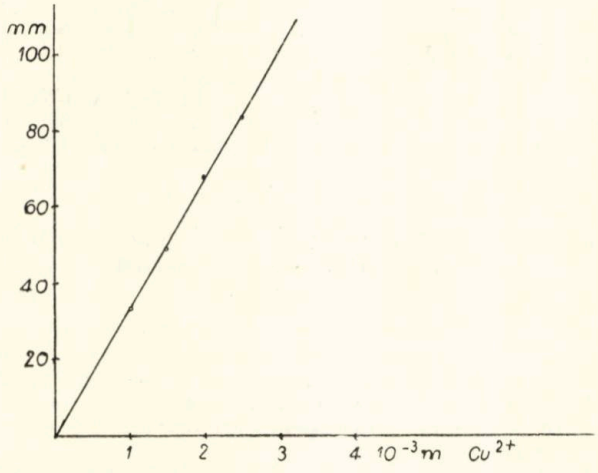


Fig. 9.

Concluzii

1. În mediul apă—etanol, folosind azotitul de sodiu 2 *m* ca electrolit de bază, reducerea Cu^{2+} pe picătura de mercur are loc reversibil și se obțin trepte a căror înălțime scade pe măsură ce conținutul în etanol crește.

2. Negativarea lui $E_{1/2}$ în soluții în care concentrația alcoolului este mai mare decît 26,6% (vol.) pune în evidență modificări în structura complexului.

3. În amestecul apă—etanol (16,5% vol.), în prezența azotitului de sodiu, Fe^{3+} și Al^{3+} hidrolizează ușor, chiar din mediu acid, ceea ce permite separarea rapidă de Cu^{2+} care poate fi apoi imediat înregistrat polarografic.

4. Folosirea azotitului de sodiu în soluție alcoolică pentru separarea Fe^{3+} și Al^{3+} își poate găsi aplicații și în alte metode de analiză.

Primită la 24 octombrie 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie generală

BIBLIOGRAFIE

1. Burlacu Gh., Boţ O., Antonescu I., St. şi cerc. şt., Chimie, Acad. R.P.R., filiala Iaşi, **VIII**, *1*, 17, (1956).
2. Burlacu Gh., Boţ O., Ioan C., Bul. Inst. polit. Iaşi, **II (VI)**, *3—4*, 105 (1956).
3. Burlacu Gh., Ioan C., Ştefancu El., Bul. Inst. polit. Iaşi, s. II, **XV (XIX)**, *3—4*, 13 (1969).
4. Peracchio E. S., Meloche V. W., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1770 (1938)
5. Zlotowski Ig., Kolthopf I. M., J. Amer. Chem. Soc., **64**, 297 (1942).
6. Heyrovsky J., Kuta J., *Tratat de polarografie*. 1959, 125.
7. Schöber G., Monatshefte für Chemie, *89*, 671 (1958).
8. Burlacu Gh., Boţ O., Ioan C., Bul. Inst. polit. Iaşi, **V (IX)**, *3—4*, 103 (1959).
9. Goodgame D. M. L., Hitchman M. A., J. Chem. Soc. (A), 612 (1967).
10. Nenițescu C. D., *Chimie organică*, Vol. **I**, Ed. Tehn., Buc., 1966, 486.

RÉDUCTION SUR GOUTTE DE MERCUR DU ION Cu^{2+} D'UN MÉLANGE EAU—ÉTHANOL

(Résumé)

Dans un mélange eau—éthanol, en présence de $NaNO_2$ *m* comme électrolyte support, l'ion Cu^{2+} forme deux ondes dont l'hauteur diminue au fur et à mesure que la concentration en éthanol croît. Dans les solutions ayant des concentrations en éthanol qui dépassent 26,6% (vol.), $E_{1/2}$ devient plus négative, ce qui indique des échanges dans la structure du complexe.

L'utilisation du mélange eau—éthanol favorise la séparation rapide de Al^{3+} et de Fe^{3+} sous forme de $Al(OH)_3$ et de $Fe(OH)_3$. L'onde du cation Cu^{2+}, après ces séparations, reste directement proportionnelle à la concentration et permet son dosage à partir d'un mélange avec l'ion Fe^{3+} ou Al^{3+}.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 1—2, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 541.183; 661.183.12

PROPRIETĂŢILE DE ADSORBŢIE ŞI DE SCHIMB CATIONIC ALE UNOR BENTONITE ROMÂNEŞTI

DE

ELEONORA DIACONESCU şi FLORENTINA CHIRIAC

1. Introducere

Bentonitele, după majoritatea autorilor [1], sînt un produs de alterare a straturilor vulcanice cu caracter alcalin sau alcalino-pămîntos.

Bentonitele alcaline reprezintă silicaţi de sodiu şi de aluminiu, iar bentonitele alcalino-pămîntoase conţin calciu.

După Mering [2], bentonitelor li se atribuie următoarea formulă:

$$[Si_{4-y}\,Al_y]\,[Al_{2-x}\,Mg_x]\,O_{10}\,(OH)_2\,.$$

Proprietăţile particulare ale bentonitelor se datoresc conţinutului lor de cel puţin 75% în minerale argiloase, din grupa montmorillonitului.

După Hoffmann şi colaboratori [3] montmorillonitul are o structură în straturi, constituit din lamele formate din tetraedrii oxidului de siliciu (SiO_2) şi din octaedrii oxidului de aluminiu ($Al_2(OH)_6$).

Mineralul montmorillonit, căruia i se atribuie formula $Al_2O_3.4SiO_2.nH_2O$, posedă proprietăţi remarcabile de adsorbţie şi schimb de ioni.

În ţara noastră, care posedă bogate zăcăminte de bentonite, au fost întreprinse studii privind în special capacitatea lor de adsorbţie [4]...[7].

2. Partea experimentală şi rezultate

S-au studiat proprietăţile de adsorbţie şi de schimb cationic a două bentonite şi anume: bentonita de la Tufări—Orşova şi cea de la Oraşul Nou—Baia Mare.

Aceste două bentonite conţin siliciu şi aluminiu drept componenţi principali, alături de cantităţi diferite de Fe_2O_3, CaO, MgO. Compoziţia lor chimică, redată în tabelul 1, arată că raportul Al_2O_3/SiO_2 este de 0,406 pentru bentonita de la Tufări—Orşova şi de 0,411 pentru aceea de la Oraşul Nou—Baia Mare, încadrîndu-se în limitele de 0,2...0,5 prevăzute în STAS 2412-64.

Tabelul 1

Compoziția chimică a bentonitelor (%)

Substanța	Natura bentonitei	
	Bentonita de la Tufări — Orșova	Bentonita de la Orașul Nou — Baia Mare
SiO_2	54,15	53,09
Al_2O_3	22,03	21,87
Fe_2O_3	2,01	1,53
CaO	6,10	4,60
MgO	3,01	2,32
Pierderi la calcinare	14,2	16,02

La bentonitele naturale și la unele probe de bentonite activate s-a efectuat analiza termică diferențială care a pus în evidență trei efecte endotermice caracteristice montmorillonitului, cu maxime la 120°...140°C, 680°...735°C și între 800...860°C (fig. 1).

Primul efect endotermic (la temperatura de 120°...140°C), legat de pierderea apei interstițiale, este intens și amplitudinea lui depinde de umiditatea aerului în care s-a ținut proba înainte de încălzire. Al doilea efect (la temperatura de 680°...735°C) se datorește pierderii grupei —OH a apei de cristalizare și descompunerii acesteia din urmă, mai puțin intens ca în cazul primului efect endotermic ceea ce este o caracteristică a montmorillonitului. Cel de al treilea efect endotermic, care se observă la 860°C, nu are o intensitate apreciabilă, și se datorește descompunerii montmorillonitului deshidratat pînă la oxizii SiO_2 și Al_2O_3. Termogramele au fost ridicate cu un derivatograf sistem F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey între 20°...900°C, cu viteza de încălzire de 12°C/min; s-a lucrat în creuzete de platină, pe Al_2O_3 ca substanță inertă în aer; $DTG = 1/10$, $DTA = 1/5$, $TG = 100$.

Puterea adsorbantă și proprietățile de schimb cationic au fost studiate pentru ambele bentonite, atît în stare naturală neactivată cît și după activare.

Activarea bentonitelor s-a realizat prin tratarea lor cu soluții de HCl și H_2SO_4 avînd concentrațiile de 20% și 30% [8], [9], și de asemenea după calcinarea lor, la temperatura de 500°C, timp de 3 ore, prin tratarea cu soluții de HCl $2n$ și KOH $2n$, timp de 24 ore [10].

Puterea de activare a bentonitelor și rezultatele obținute depind de o serie de factori și în primul rînd de natura acidului de activare, de concentrația lui și de compoziția mineralogică a bentonitei.

Procesul de activare este însoțit de modificarea compoziției chimice prin solubilizarea treptată din bentonită a oxidului de aluminiu, a fierului, a substanțelor alcaline și alcalino-pămîntoase, de modifi-

carea structurii fizice cu formarea de porozităţi suplimentare, mărirea suprafeţei specifice şi a potenţialului de sorbţie.

Modificarea compoziţiei chimice a bentonitei depinde de natura acidului de activare.

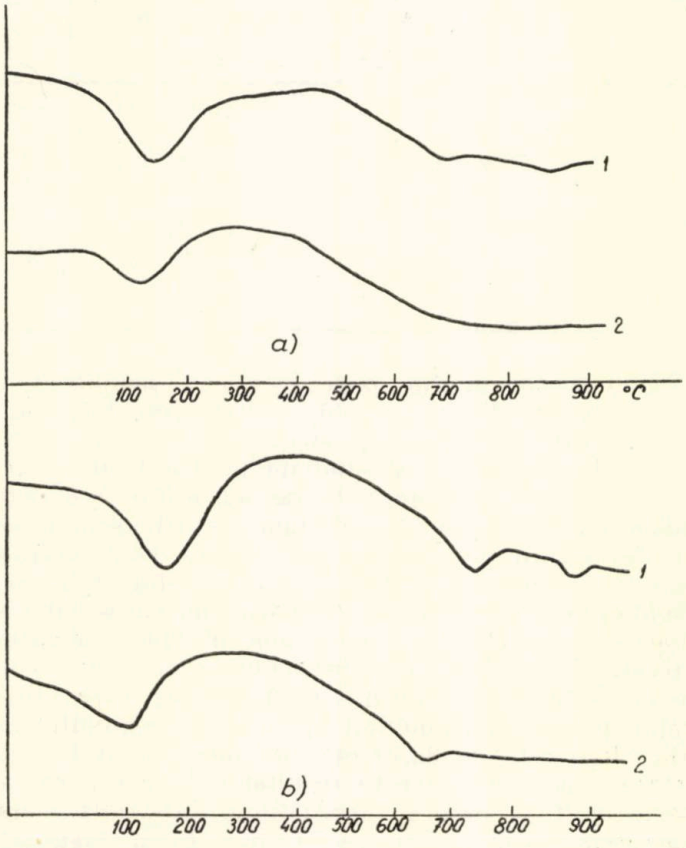


Fig. 1 — Curbele ATD ale bentonitei de la Tufări—Orşova *(a)* şi bentonitei de la Oraşul Nou—Baia-Mare *(b)*: *1* — bentonită naturală neactivată, 2 — bentonită activată cu HCl 20%

Datele tabelului 2 arată că în procesul de activare a bentonitelor, acidul clorhidric exercită o acţiune mai intensă decît acidul sulfuric.

Din datele acestui tabel se remarcă faptul că pierderile de substanţă în procesul de activare cu HCl ating un maximum de 34% din greutatea bentonitei, iar în cazul activării cu H_2SO_4 un maximum de 21%. Masa principală a pierderilor constă din oxizi de fier şi de alu-

Tabelul 2

Pierderile în greutate și compoziția filtratului după activare acidă, (la 100 g bentonită)

Natura bentonitei	Reactivul de activare	Durata activării ore	Greutatea bentonitei după activare g%	Compoziția filtratului după activare	
				Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %
Bentonită de la Tufări—Orșova	HCl 20%	4	70,02	1,52	19,12
	HCl 30%	4	65,49	1,64	21,47
	H_2SO_4 20%	6	75,06	1,29	13,05
	H_2SO_4 30%	6	78,91	1,43	16,59
Bentonită de la Orașul Nou—Baia Mare	HCl 20%	4	74,53	0,50	11,82
	HCl 30%	4	70,26	1,11	14,30
	H_2SO_4 20%	6	85,79	0,85	9,98
	H_2SO_4 30%	6	80,09	0,98	12,41

miniu precum și parțial din oxizi de calciu, magneziu, natriu, potasiu etc., care se substituie cu ioni de hidrogen, fără ca structura de bază a montmorillonitului să fie modificată.

Puterea adsorbantă a fost studiată pentru bentonitele naturale și activate, construindu-se izotermele de adsorbție. S-a cercetat colorimetric adsorbția albastrului de metilen și titrimetric adsorbția acidului acetic din soluții de concentrații diferite. Din confruntarea rezultatelor obținute, cuprinse în tabelele 3...5 și fig. 2...4, se constată că ambele bentonite posedă față de albastrul de metilen din soluție apoasă o capacitate de adsorbție mai bună în stare neactivată decît în stare activată. În schimb față de acidul acetic, bentonitele activate posedă o capacitate de adsorbție mult mărită, care crește odată cu concentrația acidului întrebuințat și care la bentonita de la Orașul Nou—Baia Mare este de 8...10 ori mai mare decît la aceeași bentonită în stare neactivată. Aceste rezultate dovedesc că adsorbția depinde foarte mult de natura adsorbatului. Adsorbția mare a bentonitei se datorește prezenței în compoziția sa a materialului argilos — montmorillonitul — caracterizat printr-o adsorbție deosebită față de ioni și apă.

Capacitatea de schimb ionic față de diverși cationi a bentonitelor neactivate și activate s-a determinat static complexometric întrebuințînd soluții 0,01 *m* de $Ni(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2 . 7H_2O$, $CuSO_4 . 5H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $FeCl_3 . 6H_2O$. Cationul Ag din soluția 0,01 *m* $AgNO_3$ a fost determinat prin metoda volumetrică cu sulfocianură de potasiu.

S-a cîntărit cîte 1 g din fiecare probă de bentonită, s-au adăugat cîte 50 ml din soluțiile care conțineau acești cationi, s-a agitat 1/2 oră și s-au menținut soluțiile 3 zile pentru interacțiune [11].

Cantitatea de cationi adsorbiţi s-a calculat pe baza modificării concentraţiei soluţiilor iniţiale şi a celor de la echilibru.

Rezultatele obţinute, redate în tabelele 6 şi 7, arată că bentonitele neactivate posedă o capacitate de schimb faţă de aceşti cationi, cuprinsă între 21...27 mechiv/100 g.

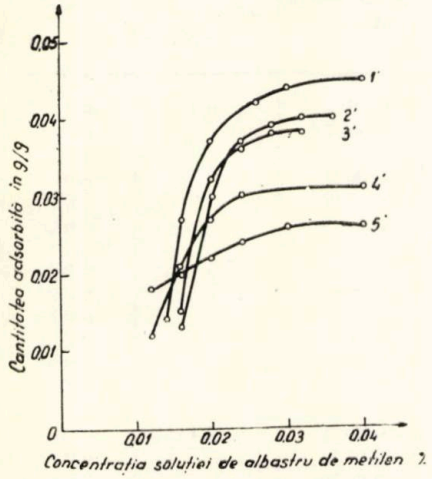


Fig. 2. — Variaţia adsorbţiei albastrului de metilen pe bentonita de la Tufări—Orşova funcţie de concentraţia soluţiei: *1'* — bentonita neactivată, *2'* — bentonita activată cu HCl 20%, *3'* — bentonita activată cu HCl 30%, *4'* — bentonita activată cu H_2SO_4 20%, *5'* — bentonita activată cu H_2SO_4 30%.

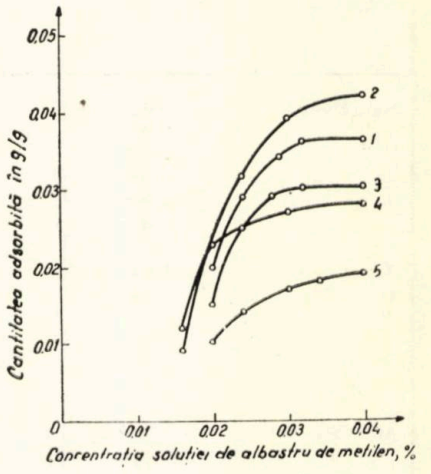


Fig. 3. — Variaţia adsorbţiei albastrului de metilen pe bentonita de la Oraşul Nou—Baia Mare funcţie de concentraţia soluţiei: *1* — bentonita neactivată, *2* — bentonita activată cu HCl 20%, *3* — bentonita activată cu HCl 30%, *4* — bentonita activată cu H_2SO_4 20%, *5* — bentonita activată cu H_2SO_4 30%.

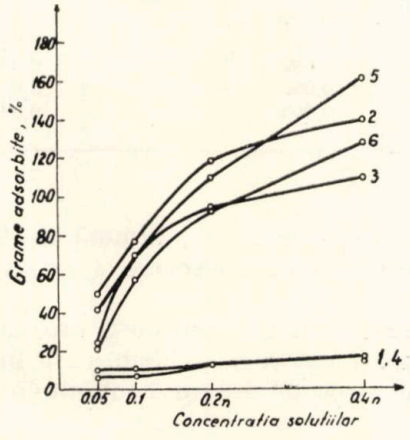


Fig. 4. — Variaţia adsorbţiei $HOCOCH_3$ pe bentonită funcţie de concentraţia soluţiilor: *1* — adsorbţia pe bentonită de la Tufări—Orşova neactivată, *2* — adsorbţia pe bentonită de la Tufări—Orşova activată cu HCl 20%, *3* — adsorbţia pe bentonită de la Tufări—Orşova activată cu H_2SO_4 20%, *4* — adsorbţia pe bentonită de la Oraşul Nou — Baia Mare neactivată, *5* — adsorbţia pe bentonită de la Oraşul Nou—Baia Mare activată cu HCl 20%, *6* — adsobţia pe bentonită de la Oraşul Nou—Baia Mare activată cu H_2SO_4 20%.

Tabelul 3

Adsorbția albastrului de metilen pe bentonita de la Tufări—Orșova

Natura bentonitei	Concentrația inițială C_i %	Concentrația finală C_f %	M masa totală adsorbită	A masa adsorbentului	g/g
Neactivată	0,014	0,0126	0,0014	0,1	0,014
	0,016	0,0133	0,0027		0,027
	0,020	0,0163	0,0037		0,037
	0,026	0,0218	0,0042		0,042
	0,030	0,0256	0,0044		0,044
	0,040	0,0355	0,0045		0,045
Activată cu HCl 20%	0,016	0,0147	0,0013	0,1	0,013
	0,020	0,0170	0,0030		0,030
	0,024	0,0203	0,0037		0,037
	0,028	0,0241	0,0039		0,039
	0,032	0,0280	0,0040		0,040
	0,036	0,0320	0,0040		0,040
Activată cu HCl 30%	0,016	0,0145	0 0015	0,1	0,013
	0,020	0,0168	0,0032		0,030
	0,024	0,0204	0,00361		0,037
	0,028	0,0242	0,0038		0,039
	0,032	0,0282	0,0038		0,040
Activată cu H_2SO_4 20%	0,012	0,0108	0,00127	0,1	0,0127
	0,016	0,0139	0,0021		0,021
	0,020	0,0173	0,0027		0,027
	0,024	0,0210	0,003		0,030
	0,030	0,0270	0,003		0,030
Activată cu H_2SO_4 30%	0,012	0,0112	0,0018	0,1	0,018
	0,016	0,0140	0,0020		0,020
	0,020	0,0178	0,0022		0,022
	0,024	0,0216	0,0024		0,024
	0,030	0,0274	0,0026		0,026
	0,040	0,0374	0,0026		0,026

Încălzirea bentonitelor la 100°C, timp de 3 ore, urmată de încălzirea la 500°C, 3 ore, are drept efect o mică micșorare a capacității de schimb față de acești cationi.

La probele tratate după calcinare la 500°C, timp de 3 ore, cu soluții de KOH s-au obținut cele mai mari valori de schimb, care în medie reprezintă de 2...3 ori valoarea corespunzătoare bentonitelor neactivate.

Tabelul 4

Adsorbţia albastrului de metilen pe bentonita de la Oraşul Nou—Baia Mare

Natura bentonitei	Concentraţia iniţială C_i %	Concentraţia finală C_f %	M masa totală adsorbită	A masa adsorbentului	g/g
Neactivată	0,020	0,0180	0,0020	0,1	0,0120
	0,024	0,0212	0,0028		0,023
	0,028	0,0247	0,0033		0,025
	0,032	0,0284	0,0036		0,027
	0,040	0,0364	0,0036		0,027
Activată cu HCl 20%	0,016	0,0151	0,0009	0,1	0,009
	0,02	0,0176	0,0024		0,024
	0,024	0,0206	0,0034		0,034
	0,030	0,0261	0,0039		0,039
	0,040	0,0358	0,0042		0,042
Activată cu HCl 30%	0,020	0,0185	0,0015	0,1	0,015
	0,024	0,0215	0,0025		0,025
	0,028	0,0251	0,0029		0,029
	0,032	0,0290	0,0030		0,030
	0,040	0,0370	0,0030		0,030
Activată cu H_2SO_4 20%	0,016	0,0148	0,0012	0,1	0,012
	0,020	0,0177	0,0023		0,023
	0,024	0,0215	0,0025		0,025
	0,030	0,0273	0,0027		0,027
	0,040	0,0373	0,0028		0,028
Activată cu H_2SO_4 30%	0,020	0,019	0,0010	0,1	0,010
	0,024	0,0226	0,0014		0,014
	0,030	0,0283	0,0017		0,017
	0,034	0,0322	0,0018		0.018
	0,040	0,0381	0,0019		0,019

Pentru ambele bentonite activate acid, se remarcă o mai bună capacitate de schimb de cationi la probele activate cu HCl 20% ; activarea cu H_2SO_4 are drept urmare valori mai mici de schimb de ioni.

Comparînd rezultatele capacităţii de schimb faţă de aceşti cationi se observă că pentru majoritatea cationilor menţionaţi, valori mai mari de schimb se obţin pe bentonita de la Oraşul Nou—Baia Mare.

Pentru cationii Ni^{2+} şi Cu^{2+} s-a determinat capacitatea de schimb pe probele de bentonite activate cu HCl 20%, funcţie de concentraţia soluţiilor care conţineau aceşti cationi. S-au întrebuinţat soluţii 0,01 *m*, 0,02 *m*, 0,05 *m* şi 0,1 *m* de $Ni(NO_3)_2$ şi $CuSO_4.5H_2O$, folosind aceeaşi metodă de determinare ca în cazul precedent. Rezultatele cu-

Tabelul 5

Adsorbția CH_3COOH *pe bentonitele de la Tufări—Orșova și Orașul Nou—Baia Mare*

Natura bentonitei	Concentrația soluției de acid acetic întrebuințată	Cantitatea de acid acetic adsorbită g/100 g
Bentonita de la Tufări – Orșova neactivată	0,4 *n*	16,29
	0,2 *n*	12,06
	0,1 *n*	10,65
	0,05 *n*	9,85
Bentonita de la Tufări – Orșova activată cu HCl 20%	0,4 *n*	139,77
	0,2 *n*	118,52
	0,1 *n*	76,50
	0,05 *n*	50,01
Bentonita de la Tufări – Orșova activată cu H_2SO_4 20%	0,4 *n*	109,61
	0,2 *n*	94,47
	0,1 *n*	70,18
	0,05 *n*	24,70
Bentonita de la Orașul Nou – Baia Mare neactivată	0,4 *n*	16,05
	0,2 *n*	12,37
	0,1 *n*	8,11
	0,05 *n*	7,51
Bentonita de la Orașul Nou – Baia Mare activată cu HCl 20%	0,4 *n*	161,5
	0,2 *n*	109,98
	0,1 *n*	70,48
	0,05 *n*	41,35
Bentonita de la Orașul Nou – Baia Mare activă cu H_2SO_4 20%	0,4 *n*	127,70
	0,2 *n*	92,56
	0,1 *n*	57,98
	0,05 *n*	21,51

prinse în tabelul 8 și fig. 5, arată că valoarea capacității de schimb depinde de concentrația soluțiilor și crește pe măsură ce se mărește concentrația soluției. În soluții diluate schimbul ionic decurge cu o viteză mai mică decît în cazul soluțiilor cu o concentrație mai mare, atunci cînd ceilalți factori care influențează procesele de schimb ionic sînt menținuți constanți.

Viteza redusă de schimb ionic la o concentrație scăzută a soluției în ioni se datorește faptului că în aceste condiții pelicula de lichid în contact imediat cu granula de bentonită se epuizează în ionii de metal, prin schimbul cu ionii de hidrogen din bentonită și de aceea

Tabelul 6

Valoarea capacității de schimb cationic a bentonitei de la Tufări—Orșova

Metoda de activare	Cationul de schimb	Capacitatea de schimb mechiv/100 g	Metoda de activare	Cationul de schimb	Capacitatea de schimb mechiv/100 g
Neactivată	Ni	21,57	Încălzită la 500°C și activată 24 ore cu KOH 2 *n*	Ni	77,42
	Ca	27,70		Ca	65,70
	Mg	22,42		Mg	64,72
	Cu	24,02		Cu	68,21
	Fe	24,18		Fe	74,14
	Pb	22,25		Pb	61,71
	Ag	21,87		Ag	73,40
Încălzită la 100°C timp de 3 ore	Ni	21,64	HCl 20%	Ni	73,10
	Ca	20,91		Ca	56,01
	Mg	24,09		Mg	58,30
	Cu	28,71		Cu	56,60
	Fe	25,46		Fe	57,10
	Pb	23,76		Pb	57,14
	Ag	17,02		Ag	55,50
Încălzită la 500°C timp de 3 ore	Ni	6,04	HCl 30%	Ni	59,12
	Ca	4,40		Ca	56,61
	Mg	1,46		Mg	53,50
	Cu	2,70		Cu	58,21
	Fe	2,04		Fe	56,42
	Pb	2,14		Pb	51,25
	Ag	7,42		Ag	58,64
Încălzită la 500°C și activată 24 ore cu HCl 2 *n*	Ni	10,89	H_2SO_4 20%	Ni	37,75
	Ca	13,04		Ca	34,49
	Mg	4,05		Mg	39,21
	Cu	9,30		Cu	41,20
	Fe	1,90		Fe	38,49
	Pb	8,61		Pb	40,16
	Ag	7,80		Ag	35,41
			H_2SO_4 30%	Ni	33,40
				Ca	36,60
				Mg	33,60
				Cu	38,31
				Fe	37,40
				Pb	31,52
				Ag	34,86

schimbul ionic este întîrziat pînă cînd ionii de metal vor difuza din soluție în această peliculă de suprafață.

La o concentrație mai mare a ionilor de metal în soluția inițială difuzia se va produce mai ușor, iar schimbul ionic va avea loc mai rapid.

Tabelul 7

Valoarea capacității de schimb cationic a bentonitei de la Orașul Nou—Baia Mare

Metoda de activare	Cationul de schimb	Capacitatea de schimb mechiv/100 g	Metoda de activare	Cationul de schimb	Capacitatea de schimb mechiv/100g
Neactivată	Ni	27,35	Încălzită la 500°C,	Ni	88,19
	Ca	21,50	timp de 3 ore și	Ca	79,20
	Mg	23,64	activată 24 ore	Mg	86,81
	Cu	26,01	cu KOH 2 *n*	Cu	78,85
	Pb	24,81		Pb	81,96
	Fe	28,16		Fe	76,40
	Ag	25,48		Ag	70,14
Încălzită la 100°C	Ni	22,46	Activată cu	Ni	83,04
timp de 3 ore	Ca	20,51	cu HCl 20%	Ca	68,10
	Mg	24,12		Mg	80,32
	Cu	27,40		Cu	76,24
	Pb	26,32		Fe	61,12
	Fe	25,16		Pb	79,72
	Ag	20,16		Ag	60,21
Încălzită la 500°C	Ni	18,26	Activată cu	Ni	72,24
timp de 3 ore	Ca	19,47	HCl 30%	Ca	64,12
	Mg	21,40		Mg	66,67
	Cu	20,76		Cu	73,14
	Pb	21,78		Fe	58,20
	Fe	21,14		Pb	74,80
	Ag	20,86		Ag	58,14
Încălzită la 500°C	Ni	55,81	Activată cu	Ni	67,42
timp de 3 ore și	Ca	51,50	H_2SO_4 20%	Ca	55,51
activată 24 ore	Mg	51,25		Mg	58,78
cu HCl 2 *n*	Cu	50,10		Cu	59,30
	Pb	46,80		Fe	51,72
	Fe	42,17		Pb	58,70
	Ag	50,96		Ag	56,20
			Activată cu	Ni	61,32
			H_2SO_4 30%	Ca	50,40
				Mg	49,16
				Cu	50,26
				Fe	46,78
				Pb	49,20
				Ag	51,26

La bentonitele naturale cît și la unele probe obținute prin activarea acestor bentonite s-au determinat spectrele de adsorbție în domeniul infraroșu (IR) [12].

Probele de bentonită naturală și activată s-au analizat în stare solidă în pastile de bromură de potasiu în intervalul 620...5 000 cm^{-1}.

Spectrele bentonitei de la Tufări—Orșova, naturală și activată, redate în fig. 6...11, prezintă benzi de absorbție în domeniile 810, 940, 1 040...1 180, 1 410, 1 630...1 660, 1 730, 3 450, 3 500, 3 630...3 650 cm^{-1}.

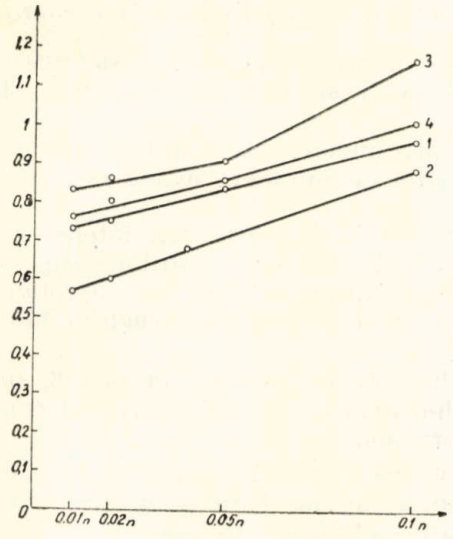


Fig. 5. — Variația reținerii metalelor prin schimb ionic pe bentonite, în funcție de concentrația soluțiilor: *1* — Ni pe bentonita de la Tufări—Orșova activată cu HCl 20%, 2 — Cu pe bentonita de la Tufări—Orșova activată cu HCl 20%, 3 — Ni pe bentonita de la Orașul Nou — Baia Mare activată cu HCl 20%, *4* — Cu pe bentonita de la Orașul Nou—Baia Mare activată cu HCl 20%.

Tabelul 8

Capacitatea de schimb a bentonitelor față de cationii Ni^{2+} *și* Cu^{2+}, *tratate cu soluții care conțin acești cationi, în concentrații diferite*

Natura betonitei	Concentrația sol. inițiale	Cationul de schimb	Capacit. de schimb mechiv/100 g
Bentonita de la Tufări—Orșova activată cu HCl 20%	0,01 *m*	Ni^{2+}	73,10
	0,02 *m*	Ni^{2+}	75,16
	0,05 *m*	Ni^{2+}	83,75
	0,1 *m*	Ni^{2+}	96,50
Bentonita de la Orașul Nou—Baia Mare activată cu HCl 20%	0,01 *m*	Ni^{2+}	83,04
	0,02 *m*	Ni^{2+}	86,40
	0,05 *m*	Ni^{2+}	91,10
	0,1 *m*	Ni^{2+}	117,20
Bentonita de la Tufări—Orșova activată cu HCl 20%	0,01 *m*	Cu^{2+}	56,60
	0,02 *m*	Cu^{2+}	60,08
	0,05 *m*	Cu^{2+}	68,14
	0,1 *m*	Cu^{2+}	88,46
Bentonita de la Orașul Nou—Baia Mare activată cu HCl 20%	0,01 *m*	Cu^{2+}	76,24
	0,02 *m*	Cu^{2+}	80,46
	0,05 *m*	Cu^{2+}	86,10
	0,1 *m*	Cu^{2+}	101,85

Interpretarea benzilor de absorbție conduce la următoarele observații:

a) Banda de la 810 cm^{-1} se datorește vibrației de întindere a legăturii de valență SiO din grupele —O—Si(|)—O—; ea este slab reprezentată în probele *A*, *D*, *E* și *F* și este intensă în probele *B* și *C* care corespund bentonitei de la Tufări—Orșova activată cu HCl 20% și respectiv H_2SO_4 20%.

b) Banda de la 940 cm^{-1}, care apare numai în spectrul bentonitei naturale neactivate, se datorește vibrației de întindere a SiO din grupele ≡ SiOH de suprafață.

c) Banda din regiunea 1 040...1 180 cm^{-1}, care este mai intensă la bentonita activată cu HCl și H_2SO_4 (probele *B* și *C*), se atribuie suprapunerii vibrației de deformație SiOH din grupele SiOH de suprafață și vibrațiilor de întindere a punților ≡ Si—O—Si ≡ din structura bioxidului de siliciu din bentonită.

d) Banda de la 1 410 cm^{-1}, care lipsește în spectrul probei *B*, se atribuie oscilațiilor de deformație a hidroxililor superficiali (interstraturi) ai bentonitei care adsorb și desorb apa.

e) Banda de la 1 640 cm^{-1} se datorește oscilațiilor de valență și de deformație a hidroxililor în moleculele de apă. Hidroxizii de suprafață ai multor sorbenți naturali iau parte activă în procesul de adsorbție, fiind centre active în adsorbția fizică. Prin prelucrarea termică a bentonitei de la Tufări—Orșova, timp de 3 ore, la 500°C, se observă o scădere a intensității benzii de la 1 640 cm^{-1}, ceea ce indică prezența apei într-o cantitate foarte mică.

f) Banda din domeniul 3 450...3 650 cm^{-1}, cu maximum de absorbție la 3 450 cm^{-1}, se datorește vibrației de întindere a grupei OH din SiOH sau apei adsorbite și este prezentă în toate cele șase spectre. Această bandă (de la 3 450 cm^{-1}) indică pe de o parte o însemnată concentrație structurală a hidroxililor și pe de altă parte accesibilitatea hidroxililor de structură pentru moleculele apei adsorbite, care interacționează cu ei, cu formarea de legături de hidrogen.

În spectrul probei se observă o scădere a intensității acestei benzi de adsorbție.

Caracteristic pentru cercetarea proprietăților de sorbție și pentru structura sorbenților naturali este domeniul cuprins între 1 600...3 700 cm^{-1}, în care se găsesc benzile oscilațiilor de valență și de deformație ale hidroxililor.

După cum reiese din spectre, banda de adsorbție de la 3450...3 750 cm^{-1} și cea de deformație de la 1 640...1 660 cm^{-1} au la acești sorbenți naturali, în majoritatea cazurilor, o structură complexă, ca și cum ar fi prezenți hidroxili de mai multe tipuri care intervin în structura sorbenților. În procesul de adsorbție iau parte numai hidroxilii accesibili pentru moleculele adsorbatului.

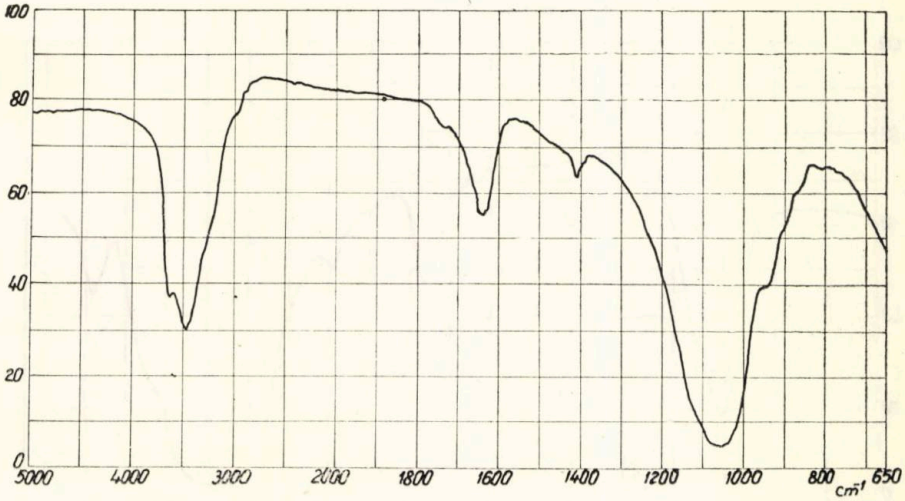


Fig. 6. — Spectrul în IR al bentonitei de la Tufări—Orșova; proba *A*.

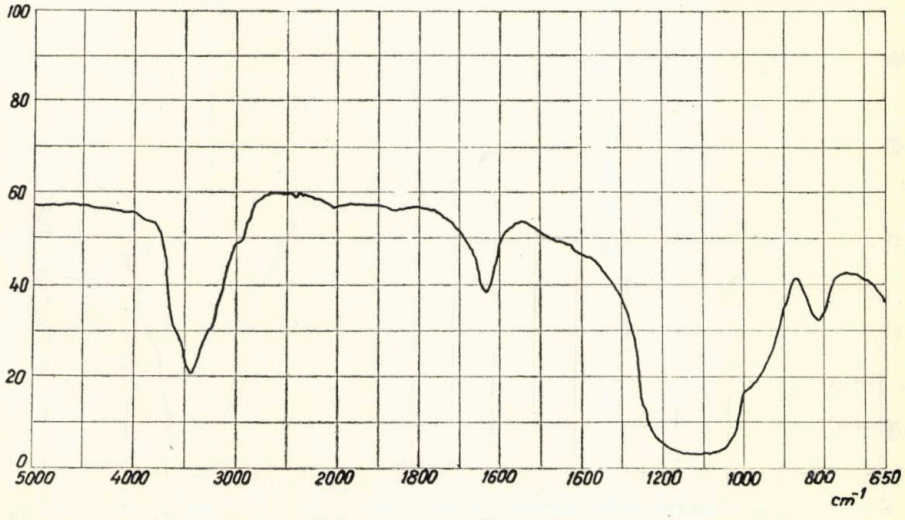


Fig. 7. — Spectrul în IR al bentonitei de la Tufări—Orșova activată cu HCl 20% ; proba *B*.

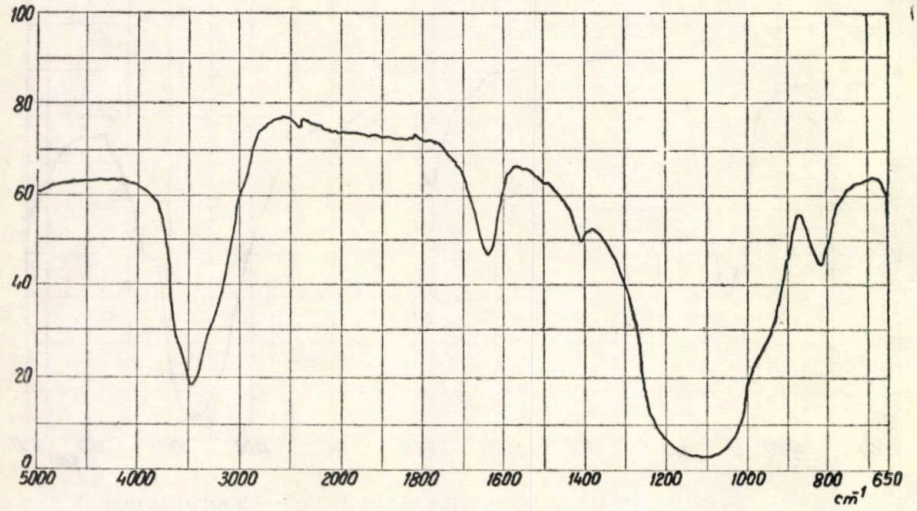


Fig. 8. — Spectrul în IR al bentonitei de la Tufări—Orşova activată cu H_2SO_4 20% ; proba *C*.

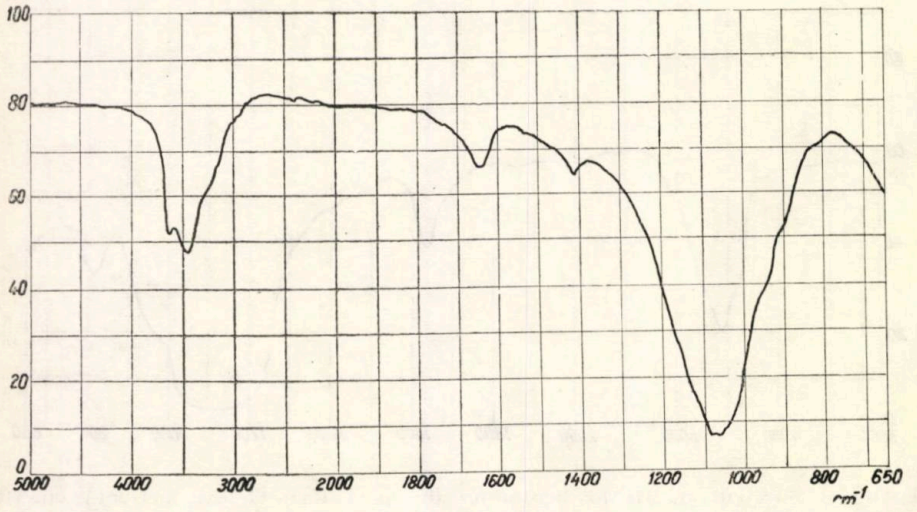


Fig. 9. — Spectrul în IR al bentonitei de la Tufări—Orşova prelucrată termic la 500°C timp de 3 ore ; proba *D*.

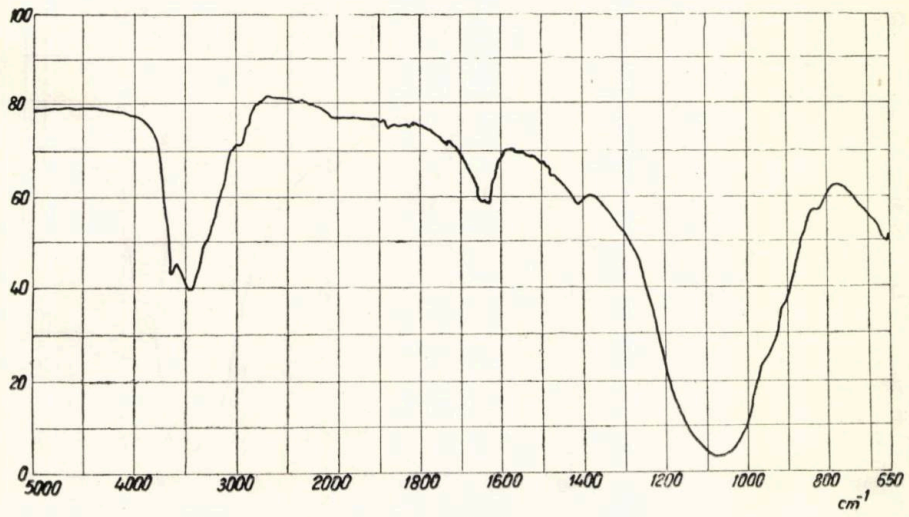


Fig. 10. — Spectrul în IR al bentonitei de la Tufări—Orșova prelucrată termic la 500°C timp de 3 ore și activată cu soluție HCl $2n$; proba *E*.

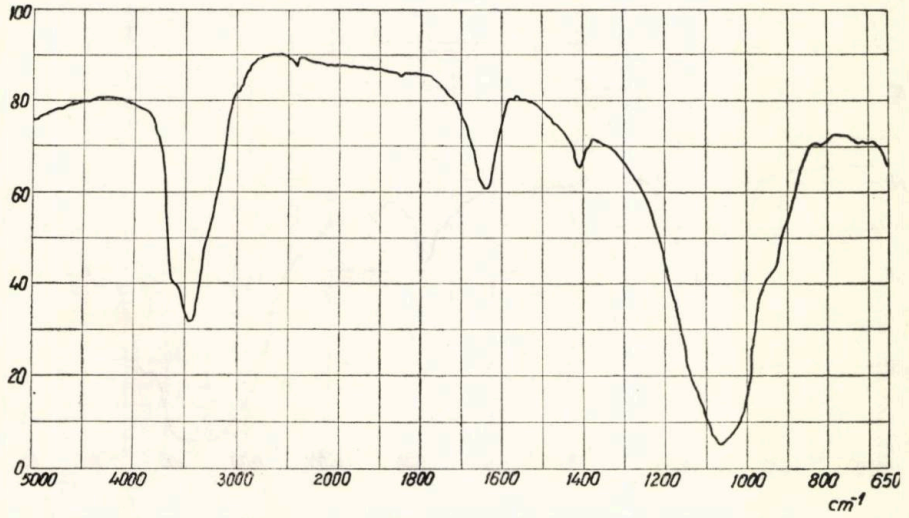


Fig. 11. — Spectrul în IR al bentonitei de la Tufări—Orșova prelucrată termic la 500°C timp de 3 ore și activată cu soluție KOH $2n$; proba *F*.

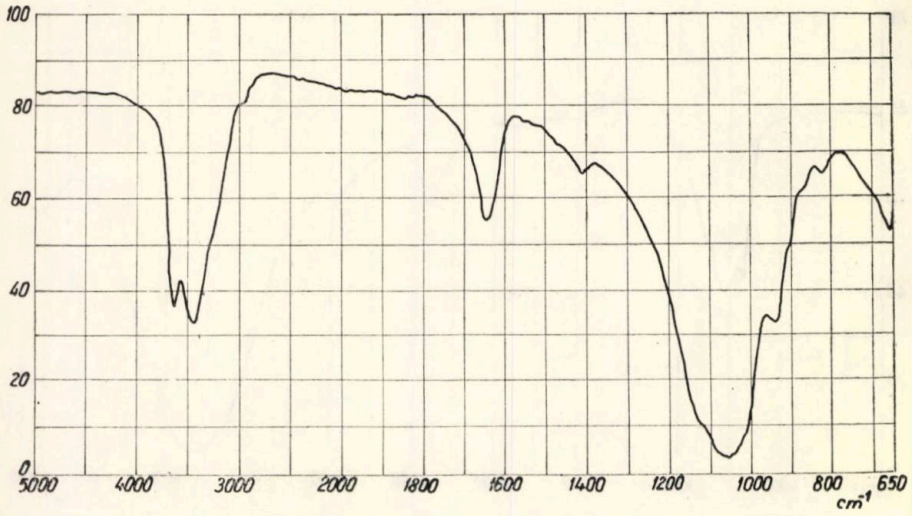


Fig. 12. — Spectrul în IR al bentonitei de la Oraşul Nou—Baia Mare ; proba *A'*

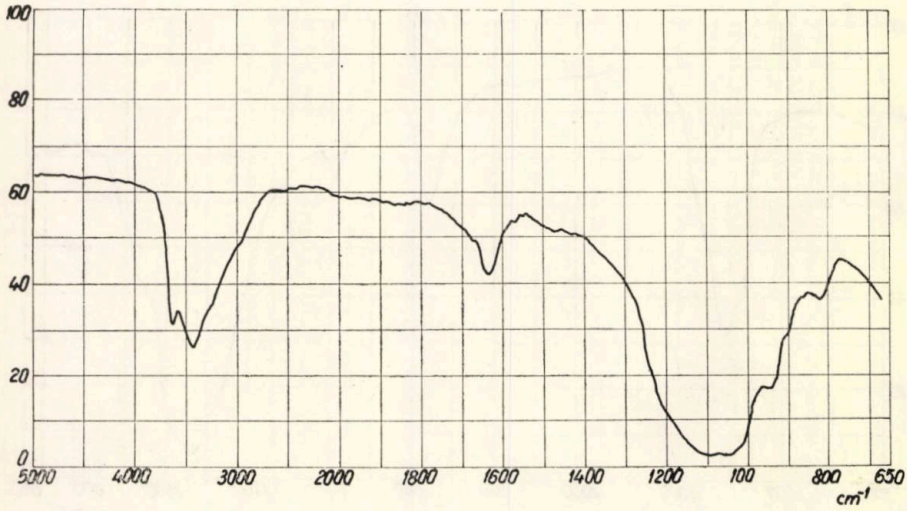


Fig. 13. — Spectrul în IR al bentonitei de la Oraşul Nou—Baia Mare activată cu HCl 20% ; proba *B'*.

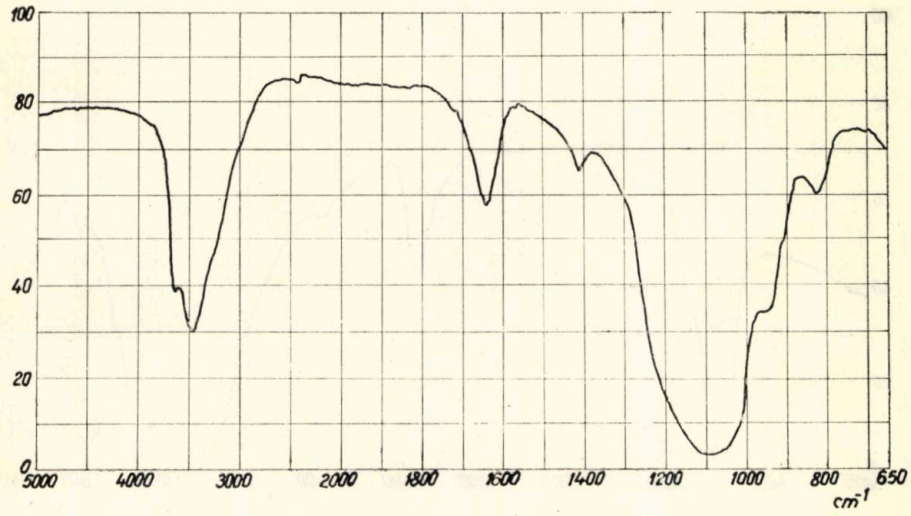


Fig. 14. — Spectrul în IR al bentonitei de la Orașul Nou—Baia Mare activată cu H_2SO_4 20% ; proba *C'*.

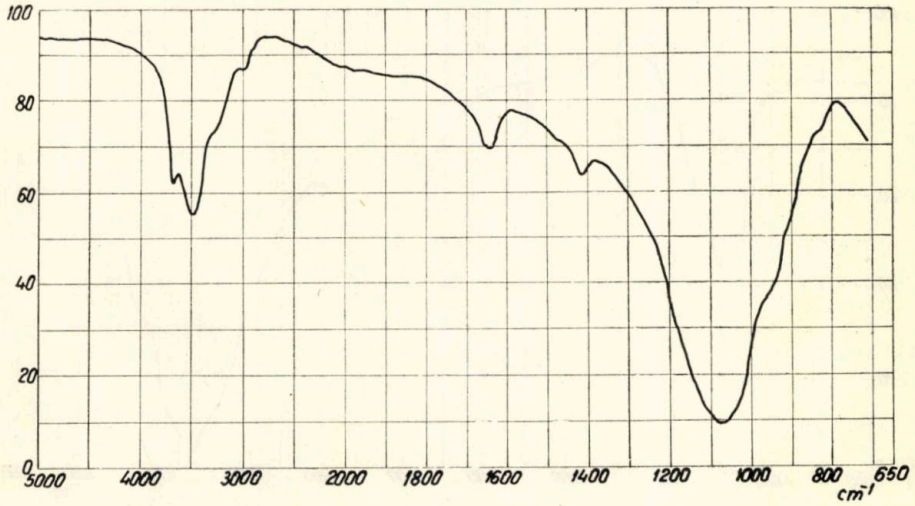


Fig. 15. — Spectrul în IR al bentonitei de la Orașul Nou—Baia Mare prelucrată termic la 500°C timp de 3 ore ; proba *D'*.

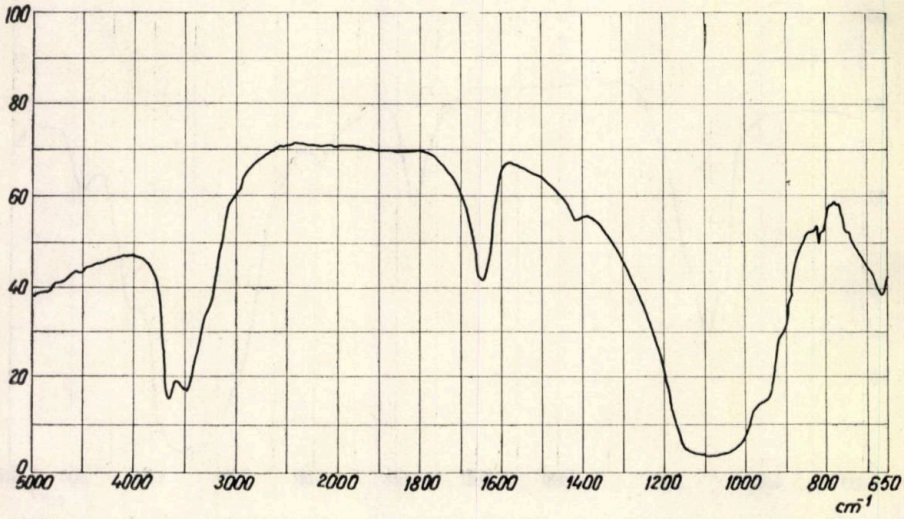


Fig. 16. — Spectrul în IR al bentonitei de la Orașul Nou—Baia Mare prelucrată termic la 500°C, activată cu soluție HCl 2*n* ; proba *E'*.

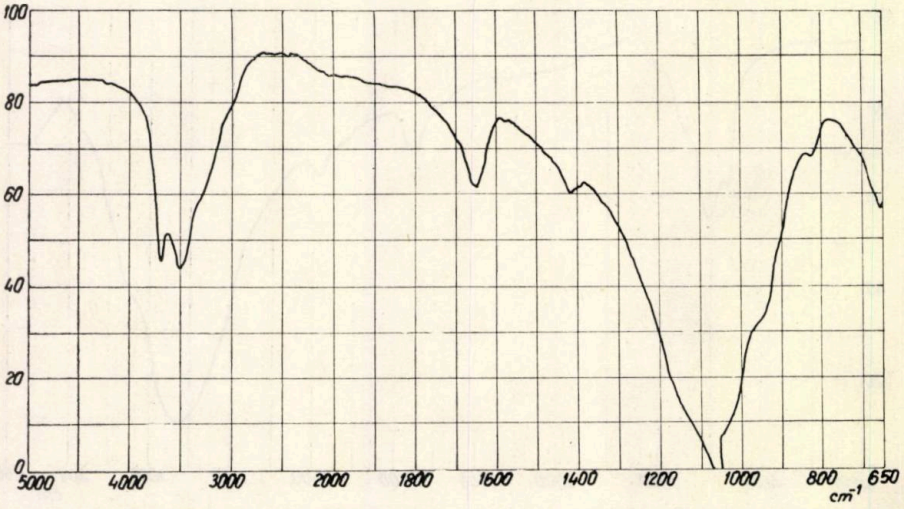


Fig. 17. — Spectrul în IR al bentonitei de la Orașul Nou—Baia Mare prelucrată termic la 500°C, activată cu soluție KOH 2*n* ; proba *F'*.

Spectrele bentonitei naturale şi activate de la Oraşul Nou—Baia Mare sînt redate în fig. 12...17. În spectrele acestor probe se menţin în general benzile din regiunile menţionate în cazul bentonitei de la Tufări—Orşova, cu mici deplasări care corespund vibraţiilor de grupe indicate mai sus.

În spectrul probei *B'*, corespunzătoare bentonitei de la Oraşul Nou—Baia Mare, activată cu HCl 20%, lipseşte banda de absorbţie de la 1 410 cm^{-1}. De asemenea în spectrul probelor *E'* şi *F'* lipseşte banda de absorbţie de la 940 cm^{-1}.

În spectrul probei *D'*, corespunzătoare bentonitei de la Oraşul Nou—Baia Mare, prelucrată termic la 500°C timp de 3 ore, lipsesc benzile de adsorbţie de la 810 cm^{-1} şi 940 cm^{-1}, iar benzile de la 1 640 cm^{-1} şi 3 450 cm^{-1}, corespunzătoare oscilaţiilor de deformaţie şi de valenţă a hidroxililor, sînt mai puţin intense, ceea ce conduce la o capacitate de schimb cationic redusă.

Analiza în IR a dovedit că grupele ionogene capabile de schimb ionic, existente în structura bentonitei, sînt grupele hidroxilice, care pot schimba ionii de hidrogen cu alţi cationi.

3. Concluzii

1. S-a efectuat analiza termică diferenţială a bentonitelor naturale şi a unelor probe activate, arătîndu-se caracterul lor montmorillonitic.

2. S-a studiat capacitatea de adsorbţie a bentonitelor neactivate şi activate faţă de albastrul de metilen şi acidul acetic, arătîndu-se că aceasta depinde de natura adsorbatului.

3. S-a determinat capacitatea de schimb cationic faţă de cationii Ni^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+} şi Ag^{+} a bentonitelor naturale cît şi activate prin diferite metode.

4. Întrebuinţînd soluţii de concentraţii diferite care conţineau cationii Ni^{2+} şi Cu^{2+} s-a determinat capacitatea de schimb a bentonitelor activate cu HCl 20% faţă de aceşti cationi.

5. Prin spectrele în IR s-a stabilit că grupele ionogene capabile de schimb ionic existente în structura bentonitelor sînt grupele hidroxilice, care pot schimba ionii de hidrogen cu alţi ioni.

Primită la 12 octombrie 1970

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie generală

BIBLIOGRAFIE

1. Гончаров А. И., *Бентониты—ценное минеральное сыри.* Киев, 1955.
2. Lebeau P., Jannot M. M. et collab., *Traité de Pharmacie chimique.* T. I, 1955—1956.
3. Чухров Ф. В., *Коллоиды семной кори.* 1955.

4. Laţiu E., Mihai Fr., Cicoare L., St. şi cerc. şt., Chimie, Acad. R.P.R. filiala Cluj, **VII**, *1*—2, 179—192, 341—345 (1960).
5. Felszeghy E., Ilieş M. şi colab., Lucr. şt. Inst. polit., Cluj, **1**, 31—46 (1949).
6. Felszeghy E., Ilieş M. şi colab., Lucr. şt. Inst. polit. Cluj, **1**, 145—157, 159—170 (1969).
7. Felszeghy E., Liteat L., Lucr. şt. Inst. polit. Cluj, **1**, 170—179 (1969).
8. Комаров Б. С., Ермоленко Х. Ф., ДАН СССР, **139**, *3*, 665—668 (1961).
9. Комаров Б. С., Ермоленко Х. Ф., Колл. Ж., **XXIV**, *6*, 709—716 (1962).
10. Рябчиков Д. И., Титович И. К., ЖПХ, **XXXIX**, *12*, 2655—2658 (1966).
11. Комлев А. И., Сикора К. П., Укр. Хим. Ж., **28**, *2*, 205—209 (1962).
12. Быков В. Т., Сушин В. Н., Кинетика и катализ, *5*, 788—793 (1962).

ADSORPTIONSKAPAZITÄT UND KATIONENAUSTAUSCH EINIGER RUMÄNISCHER BENTONITEN

(Zusammenfassung)

An den natürlichen Bentoniten von Tufări—Orşova und Oraşul—Nou Baia Mare, sowie an einigen aktivierten Proben, wurde die thermische Differentialanalyse durchgeführt, wobei ihr montmorillonitischer Charakter hervorgehoben wurde.

Weiterhin wurde die Adsorptionsfähigkeit der nichtaktivierten und aktivierten Bentoniten angesichts Methylenblau und Essigsäure untersucht, wobei gezeigt wurde, dass diese Adsorptionsfähigkeit von der Art des Adsorbaten abhängt.

Dann wurde die Kationenaustauschfähigkeit der natürlichen, sowie der durch verschiedene Methoden aktivierten Bentoniten angesichts der Kationen Ni^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+} und Ag^{+} bestimmt.

Indem Lösungen verschiedener Konzentration verwendet wurden, welche die Kationen Ni^{2+} und Cu^{2+} enthielten, konnte die Austauschfähigkeit der mit HCl 20% aktivierten Bentoniten angesichts dieser Kationen bestimmt werden.

Mit Hilfe der infraroten Spektren wurde festgestellt, dass, die in der Bentonitenstruktur anwesenden ionogenen Gruppen, die einen Ionenaustausch befähigen können, eben die Hydroxylgruppen sind, welche Wasserstoffionen mit anderen Ionen auszutauschen fähig sind.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 1—2, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 661.56; 66.096

BILANŢUL DE MATERIALE ÎN PROCESUL DE FORMARE A ACIDULUI AZOTIC

DE

C. CALISTRU şi CAROLINA HAGIU

1. Introducere

Acidul azotic, produs intermediar al producţiei îngrăşămintelor azotoase şi complexe, a căpătat în ultimii ani o importanţă tot mai mare. Sarcinile referitoare la descrierea cantitativă a proceselor fizice şi chimice, care se întîlnesc în procesul tehnologic de obţinere a acidului azotic diluat, devin urgente. În cadrul acestor sarcini se situează şi metodica stabilirii ecuaţiilor algebrice generalizate ale bilanţurilor de masă şi căldură din procesul de formare al acidului azotic, proces chimic principal în linia tehnologică de fabricare a acidului azotic diluat.

În literatură nu este tratată direct o astfel de problemă. Datele indirecte existente sînt cele care însoţesc expunerile diferitelor metode pentru calculul echilibrului şi a reactoarelor folosite în vederea realizării procesului menţionat. Cele mai multe date însoţesc expunerea metodei de calcul din taler în taler [13]...[16], [4]. Această metodă de calcul, ca şi stoichiometria luată în consideraţie, au la bază ipoteza că în lichidul de pe taler are loc numai absorbţia, iar între talere numai oxidarea oxidului de azot. Această ipoteză se verifică numai în unele cazuri. Intensificarea procesului este legată, în bună măsură, de oxidarea NO în faza lichidă [5]. De aceea este necesar să se stabilească relaţiile stoichiometrice şi pentru alte cazuri.

În lucrarea de faţă autorii stabilesc ecuaţiile bilanţului componentelor şi fazelor în cele mai importante cazuri: a) cînd oxidarea oxidului de azot nu are loc concomitent cu absorbţia şi b) cînd oxidarea oxidului de azot are loc concomitent cu absorbţia numai în faza lichidă sau în faza lichidă şi gazoasă.

2. Ecuațiile de bilanț în cazul cînd oxidarea NO nu are loc concomitent cu absorbția

În acest caz se consideră procesul de absorbție reprezentat prin ecuația caracteristică:

(1) $[NO_2+NO+A'']_g+[H_2O]_l \rightarrow [HNO_3+H_2O]_l+[NO+HNO_3+H_2O+A'']_g$.

Pentru stabilirea ecuațiilor de bilanț se iau în considerație următoarele reacții:

(2) $$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO,$$

(3) $$2\,NO_2 \rightleftarrows N_2O_4.$$

De asemenea se ține cont și de procesele de dizolvare [17] ce pot avea loc:

(4) $H_2O^{[\,]_l} \rightarrow H_2O^{[\,]_g}$, (5) $HNO_3^{[\,]_l} \rightarrow HNO_3^{[\,]_g}$.

Pe baza acestor ecuații se definesc următoarele grade de transformare:

(6) $$\eta_{NO_2}^{NO} = \frac{n_{NO_2}^{01} - n_{NO_2}^{1}}{n_{NO_2}^{01}} = \frac{n_{H_2O}^{0} - n_{H_2O}}{\frac{1}{3} n_{NO_2}^{01}} = \frac{n_{HNO_3} - n_{HNO_3}^{0}}{\frac{2}{3} n_{NO_2}^{01}} = \frac{n_{NO} - n_{NO}^{0}}{\frac{1}{3} n_{NO_2}^{01}},$$

(7) $$\eta_{NO_2}^{N_2O_4} = \frac{n_{NO_2}^{02} - n_{NO_2}^{2}}{n_{NO_2}^{02}} = \frac{n_{N_2O_4}^{0} - n_{N_2O_4}}{\frac{1}{2} n_{NO_2}^{02}},$$

(8) $\eta_{[\,]_l}^{H_2O} = \dfrac{n_{H_2O}^{[\,]_g}}{n_{H_2O}}$, (9) $\eta_{[\,]_l}^{HNO_3} = \dfrac{n_{HNO_3}^{[\,]_g}}{n_{HNO_3}}$.

În cazul cînd se neglijează reacția (3), respectiv relațiile (7), se obțin ecuațiile de bilanț prezentate în tabelul 1. Pentru transformarea ecuațiilor de bilanț generalizate indicate în acest tabel este necesar să se determine gradele de transformare $\eta_{NO_2}^{NO}$, $\eta_{[\,]_l}^{H_2O}$, $\eta_{[\,]_l}^{HNO_3}$ și să se fixeze compoziția considerată ca fiind cea inițială. Aceste mărimi se determină prin experimentări directe asupra masei de reacție la un moment dat.

3. Ecuațiile de bilanț în cazul cînd oxidarea NO are loc concomitent cu absorbția

3. 1. Oxidarea NO are loc în faza lichidă

În acest caz se consideră că vitezele proceselor elementare de transfer și de dizolvare a O_2 sînt foarte mari, astfel încît acesta reac-

Tabelul 1

Ecuaţia caracteristică $[NO_2 + NO + A'']_g + [H_2O]_l \rightarrow [HNO_3 + H_2O]_l + [NO + HNO_3 + H_2O + A'']_g$

Materiale intrate			Materiale ieşite		
Comp.	moli	masă	Comp.	moli	masă
NO_2	$n^0_{NO_2}$	$m^0_{NO_2}$	NO_2	$n_{NO_2} = n^0_{NO_2}(1 - \eta^{NO}_{NO_2})$	$m^{NO_2} = m^0_{NO_2}(1 - \eta^{NO}_{NO_2})$
NO	n^0_{NO}	m^0_{NO}	NO	$n_{NO} = n^0_{NO} + \frac{1}{3} n^0_{NO_2}\eta^{NO}_{NO_2}$	$m_{NO} = m^0_{NO} + \frac{1}{3} m^0_{NO_2}\frac{M_{NO}}{M_{NO_2}}\eta^{NO}_{NO_2}$
A″	$n^0_{A''}$	$m^0_{A''}$	A″	$n_{A''} = n^0_{A''}$	$m_{A''} = m^0_{A''}$
H_2O	$n^0_{H_2O}$	$m^0_{H_2O}$	$H_2O^{[\,]_l}$	$n^{[\,]_l}_{H_2O} = \left(n^0_{H_2O} - \frac{1}{3} n^0_{NO_2}\eta^{NO}_{NO_2}\right)(-\eta^{H_2O}_{[\,]_l})$	$m^{[\,]_l}_{H_2O} = \left(m^0_{H_2O} - \frac{1}{3} m^0_{NO_2}\frac{M_{H_2O}}{M_{NO_2}}\eta^{NO}_{NO_2}\right)(1 - \eta^{H_2O}_{[\,]_l})$
$[\,]_l$	$n^0_{[\,]_l} = n^0_{H_2O}$	$m^0_{[\,]_l} = m^0_{H_2O}$	$H_2O^{[\,]_g}$	$n^{[\,]_g}_{H_2O} = \left(n^0_{H_2O} - \frac{1}{3} n^0_{NO_2}\eta^{NO}_{NO_2}\right)\eta^{H_2O}_{[\,]_l}$	$m^{[\,]_g}_{H_2O} = \left(m^0_{H_2O} - \frac{1}{3} m^0_{NO_2}\frac{M_{H_2O}}{M_{NO_2}}\eta^{NO}_{NO_2}\right)\eta^{H_2O}_{[\,]_l}$
$[\,]_g$	$n^0_{[\,]_g} = n^0_{NO_2} + n^0_{NO} + n^0_{A''}$	$m^0_{[\,]_g} = m^0_{NO_2} + m^0_{NO} + m^0_{A''}$	$HNO_3^{[\,]_l}$	$n^{[\,]_l}_{HNO_3} = \left(n^0_{HNO_3} + \frac{2}{3} n^0_{NO_2}\eta^{NO}_{NO_2}\right)(1 - \eta^{HNO_3}_{[\,]_l})$	$m^{[\,]_l}_{HNO_3} = \left(m^0_{HNO_3} + \frac{2}{3} m^0_{NO_2}\frac{M_{HNO_3}}{M_{NO_2}}\eta^{NO}_{NO_2}\right)(1 - \eta^{HNO_3}_{[\,]_l})$
Total	$n_T = n^0_{[\,]_l} + n^0_{[\,]_g}$	$m^0_T = m^0_{[\,]_l} + m^0_{[\,]_g}$	$HNO_3^{[\,]_g}$	$n^{[\,]_g}_{HNO_3} = \left(n^0_{HNO_3} + \frac{2}{3} n^0_{NO_2}\eta^{NO}_{NO_2}\right)\eta^{HNO_3}_{[\,]_l}$	$m^{[\,]_g}_{HNO_3} = \left(m^0_{HNO_3} + \frac{2}{3} m^0_{NO_2}\frac{M_{HNO_3}}{M_{NO_2}}\eta^{NO}_{NO_2}\right)\eta^{HNO_3}_{[\,]_l}$
			$[\,]_l$	$n_{[\,]_l} = n^0_{[\,]_l} + \frac{1}{3} n^0_{NO_2}\eta^{NO}_{NO_2}(1 + \eta^{H_2O}_{[\,]_l} - 2\eta^{HNO_3}_{[\,]_l})$	$m_{[\,]_l} = m^0_{[\,]_l} - m^0_{H_2O}\eta^{H_2O}_{[\,]_l} - m^0_{HNO_3}\eta^{HNO_3}_{[\,]_l} - \frac{1}{3}\cdot\frac{m^0_{NO_2}}{M_{NO_2}}\eta^{NO}_{NO_2}[M_{H_2O}(1 - \eta^{H_2O}_{[\,]_l}) - 2M_{HNO_3}(1 - \eta^{HNO_3}_{[\,]_l})$
			$[\,]_g$	$n^{[\,]_g} = n^0_{[\,]_g} - \frac{1}{3} n^0_{NO_2}\eta^{NO}_{NO_2}(2 + \eta^{H_2O}_{[\,]_l} - 2\eta^{HNO_3}_{[\,]_l})$	$m_{[\,]_g} = m^0_{[\,]_g} + m^0_{H_2O}\eta^{H_2O}_{[\,]_l} + m^0_{HNO_3}\eta^{HNO_3}_{[\,]_l} - \frac{1}{3}\cdot\frac{m^0_{NO_2}}{M_{NO_2}}\eta^{NO}_{NO_2}(3M_{NO_2} - M_{NO} + M_{H_2O}\eta^{H_2O}_{[\,]_l} - 2M_{HNO_3}\eta^{HNO_3}_{[\,]_l})$
			Total	$n_T = n^0_T - \frac{1}{3} n^0_{NO_2}\eta^{NO}_{NO_2}$	$m_T = m^0_T - \frac{1}{3}\cdot\frac{m^0_{NO_2}}{M_{NO_2}}\eta^{NO}_{NO_2}(3M_{NO_2} + M_{H_2O} - M_{NO} - 2M_{HNO_3})$

Tabelul 2

Ecuaţia caracteristică $[NO_2 + NO + O_2 + A'']_g + [H_2O]_l \rightarrow [HNO_3 + H_2O]_l + [HNO_3 + H_2O + A'']_g$

Materiale intrate			Materiale ieşite		
Comp.	moli	masă	Comp.	moli	masă
NO_2	$n^0_{NO_2}$	$m^0_{NO_2}$	NO_2	$n_{NO_2} = n^0_{NO_2}(1-\eta^{HNO_3}_{NO_2})(1-\eta^{N_2O_4}_{NO_2})$	$m_{NO_2} = m^0_{NO_2}(1-\eta^{HNO_3}_{NO_2})(1-\eta^{N_2O_4}_{NO_2})$
NO	n^0_{NO}	m^0_{NO}	NO	$n_{NO} = n^0_{NO}$	$m_{NO} = m^0_{NO}$
O_2	$n^0_{O_2}$	$m^0_{O_2}$	O_2	$n_{O_2} = n^0_{O_2} - \frac{1}{4} n^0_{NO_2} \eta^{HNO_3}_{NO_2}$	$m_{O_2} = m^0_{O_2} - \frac{1}{4} m^0_{NO_2} \frac{M_{O_2}}{M_{NO_2}} \eta^{HNO_3}_{NO_2}$
A″	$n^0_{A''}$	$m^0_{A''}$	N_2O_4	$n_{N_2O_4} = \frac{1}{2} n^0_{NO_2}(1-\eta^{HNO_3}_{NO_2})\eta^{N_2O_4}_{NO_2}$	$m_{N_2O_4} = \frac{1}{2} m^0_{NO_2} \frac{M_{N_2O_4}}{M_{NO_2}} \eta^{N_2O_4}_{NO_2}(1-\eta^{HNO_3}_{NO_2})$
H_2O	$n^0_{H_2O}$	$m^0_{H_2O}$	A″	$n_{A''} = n^0_{A''}$	$m_{A''} = m^0_{A''}$
$[\,]_l$	$n^0_{[\,]_l} = n^0_{H_2O}$	$m^0_{[\,]_l} = m^0_{H_2O}$	$H_2O^{[\,]_g}$	$n^{[\,]_g}_{H_2O} = \left(n^0_{H_2O} - \frac{1}{2} n^0_{NO_2} \eta^{HNO_3}_{NO_2}\right) \eta^{H_2O}_{[\,]_l}$	$m^{[\,]_g}_{H_2O} = \left(m^0_{H_2O} - \frac{1}{2} m^0_{NO_2} \frac{M_{H_2O}}{M_{NO_2}} \eta^{HNO_3}_{NO_2}\right) \eta^{H_2O}_{[\,]_l}$
$[\,]_g$	$n^0_{[\,]_g} = n^0_{NO_2} + n^0_{NO} + n^0_{O_2} + n^0_{A''}$	$m^0_{[\,]_g} = m^0_{NO_2} + m^0_{NO} + m^0_{O_2} + m^0_{A''}$	$H_2O^{[\,]_l}$	$n^{[\,]_l}_{H_2O} = \left(n^0_{H_2O} - \frac{1}{2} n^0_{NO_2} \eta^{HNO_3}_{NO_2}\right)(1-\eta^{H_2O}_{[\,]_l})$	$m^{[\,]_l}_{H_2O} = \left(m^0_{H_2O} - \frac{1}{2} m^0_{NO_2} \frac{M_{H_2O}}{M_{NO_2}} \eta^{HNO_3}_{NO_2}\right)(1-\eta^{H_2O}_{[\,]_l})$
Total	$n^0_T = n^0_{[\,]_l} + n^0_{[\,]_g}$	$m^0_T = m^0_{[\,]_l} + m^0_{[\,]_g}$	$HNO_3^{[\,]_g}$	$n^{[\,]_g}_{HNO_3} = (n^0_{HNO_3} + n^0_{NO_2} \eta^{HNO_3}_{NO_2}) \eta^{HNO_3}_{[\,]_l}$	$m^{[\,]_g}_{HNO_3} = \left(m^0_{HNO_3} + m^0_{NO_2} \frac{M_{HNO_3}}{M_{NO_2}} \eta^{HNO_3}_{NO_2}\right) \eta^{HNO_3}_{[\,]_l}$
			$HNO_3^{[\,]_l}$	$n^{[\,]_l}_{HNO_3} = (n^0_{HNO_3} + n^0_{HNO_3} \eta^{HNO_3}_{NO_2})(1-\eta^{HNO_3}_{[\,]_l})$	$m^{[\,]_l}_{HNO_3} = \left(m^0_{HNO_3} + m^0_{NO_2} \frac{M_{HNO_3}}{M_{NO_2}} \eta^{HNO_3}_{NO_2}\right)(1-\eta^{HNO_3}_{[\,]_l})$
			$[\,]_l$	$n_{[\,]_l} = n^0_{[\,]_l} - n^0_{HNO_3} \eta^{HNO_3}_{[\,]_l} - n^0_{H_2O} \eta^{H_2O}_{[\,]_l} + \frac{1}{2} n^0_{NO_2} \eta^{HNO_3}_{NO_2}(1+\eta^{H_2O}_{[\,]_l} - 2\eta^{HNO_3}_{[\,]_l})$	$m_{[\,]_l} = m^0_{[\,]_l} - m^0_{HNO_3} \eta^{HNO_3}_{[\,]_l} - m^0_{H_2O} \eta^{H_2O}_{[\,]_l} - \frac{1}{2} \cdot \frac{m^0_{NO_2}}{M_{NO_2}} \eta^{HNO_3}_{NO_2}[M_{H_2O}(1-\eta^{H_2O}_{[\,]_l}) - 2M_{HNO_3}(1-\eta^{HNO_3}_{[\,]_l})]$
			$[\,]_g$	$n_{[\,]_g} = n^0_{[\,]_g} + n^0_{H_2O} \eta^{H_2O}_{[\,]_l} + n^0_{HNO_3} \eta^{HNO_3}_{[\,]_l} - \frac{1}{2} n^0_{NO_2} \eta^{N_2O_4}_{NO_2}(1-\eta^{HNO_3}_{NO_2}) - \frac{1}{2} n^0_{NO_2} \eta^{HNO_3}_{NO_2} \left(\frac{5}{2} + \eta^{H_2O}_{[\,]_l} - 2\eta^{HNO_3}_{[\,]_l}\right)$	$m_{[\,]_g} = m^0_{[\,]_g} + m^0_{H_2O} \eta^{H_2O}_{[\,]_l} + m^0_{HNO_3} \eta^{HNO_3}_{[\,]_l} - \frac{1}{2} \cdot \frac{m^0_{NO_2}}{M_{NO_2}} \eta^{N_2O_4}_{NO_2}(1-\eta^{HNO_3}_{NO_2})(2M_{NO_2} - M_{N_2O_4}) - \frac{1}{2} \cdot \frac{m^0_{NO_2}}{M_{NO_2}} \eta^{HNO_3}_{NO_2} \left(2M_{NO_2} + \frac{1}{2} M_{NO_2} + M_{H_2O} \eta^{H_2O}_{[\,]_l} - 2M_{HNO_3} \eta^{HNO_3}_{[\,]_l}\right)$
			Total	$n_T = n^0_T - \frac{1}{2} n^0_{NO_2} \eta^{N_2O_4}_{NO_2}(1-\eta^{HNO_3}_{NO_2}) - \frac{3}{4} n^0_{NO_2} \eta^{HNO_3}_{NO_2}$	$m_T = m^0_T - \frac{1}{2} \cdot \frac{m^0_{NO_2}}{M_{NO_2}} \eta^{N_2O_4}_{NO_2}(2M_{NO_2} - M_{N_2O_4})(1-\eta^{HNO_3}_{NO_2}) - \frac{1}{2} \cdot \frac{m^0_{NO_2}}{M_{N_2O_4}} \eta^{HNO_3}_{NO_2} \left(2M_{NO_2} + \frac{1}{2} M_{O_2} + M_{H_2O} - 2M_{HNO_3}\right)$

Tabelul 3

Ecuaţia caracteristică $[NO_2 + NO + O_2 + A'']_g + [H_2O]_l \rightarrow [HNO_3 + H_2O]_l + [HNO_3 + H_2O + A'']_g$

Materiale intrate			Materiale ieşite		
Comp.	moli	masă	Comp.	moli	masă
NO_2	$n^0_{NO_2}$	$m^0_{NO_2}$	NO_2	$n_{NO_2} = \left[n^0_{NO_2}(1-\tau^{NO}_{iNO_2}) + \left(n^0_{NO} + \frac{1}{3}n^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)\tau^{NO_2}_{iNO}\right](1-\tau^{NO_4}_{iNO_2})$	$m_{NO_2} = \left[m^0_{NO_2}(1-\tau^{NO}_{iNO_2}) + \left(\frac{m^0_{NO}}{M_{NO}}M_{NO_2} + \frac{1}{3}m^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)\tau^{NO_2}_{iNO}\right](1-\tau^{N_2O_4}_{iNO_2})$
NO	n^0_{NO}	m^0_{NO}	NO	$n_{NO} = \left(n^0_{NO} + \frac{1}{3}n^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)(1-\tau^{NO_2}_{iNO})$	$m_{NO} = \left[m^0_{NO} + \frac{1}{3}m^0_{NO_2}\frac{M_{NO}}{M_{NO_2}}\tau^{NO}_{iNO_2}\right](1-\tau^{NO_2}_{iNO})$
O_2	$n^0_{O_2}$	$m^0_{O_2}$	O_2	$n_{O_2} = n^0_{O_2} - \frac{1}{2}\left(n^0_{NO} + \frac{1}{3}n^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)\tau^{NO_2}_{iNO}$	$m_{O_2} = m^0_{O_2} - \frac{1}{2}\left[\frac{m^0_{NO_2}}{M_{NO}}M_{O_2} + \frac{1}{3}\cdot\frac{m^0_{NO_2}M_{O_2}}{M_{NO_2}}\tau^{NO}_{iNO_2}\right]\tau^{NO_2}_{iNO}$
A''	$n^0_{A''}$	$m^0_{A''}$	N_2O_4	$n_{N_2O_4} = \frac{1}{2}\left[n^0_{NO_2}(1-\tau^{NO}_{iNO_2}) + \left(n^0_{NO} + \frac{1}{3}n^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)\tau^{NO_2}_{iNO}\right]\tau^{N_2O_4}_{iNO_2}$	$m_{N_2O_4} = \frac{1}{2}\left[\frac{m^0_{NO_2}M_{N_2O_4}}{M_{NO_2}}(1-\tau^{NO}_{iNO_2}) + \left(\frac{m^0_{NO}}{M_{NO}}M_{N_2O_4} + \frac{1}{3}m^0_{NO_2}\frac{M_{N_2O_4}}{M_{NO_2}}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)\tau^{NO_2}_{iNO}\right]\tau^{N_2O_4}_{iNO_2}$
H_2O	$n^0_{H_2O}$	$m^0_{H_2O}$	A''	$n_{A''} = n^0_{A''}$	$m_{A''} = m^0_{A''}$
$[\,]_l$	$n^0_{[\,]_l} = n^0_{H_2O}$	$m^0_{[\,]_l} = m^0_{H_2O}$	$H_2O^{[\,]_l}$	$n^{[\,]_l}_{H_2O} = \left(n^0_{H_2O} - \frac{1}{3}n^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)(1-\tau^{H_2O}_{i[\,]_l})$	$m^{[\,]_l}_{H_2O} = \left[m^0_{H_2O} - \frac{1}{3}m^0_{NO_2}\frac{M_{H_2O}}{M_{NO_2}}\tau^{NO}_{iNO_2}\right](1-\tau^{H_2O}_{i[\,]_l})$
$[\,]_g$	$n^0_{[\,]_g} = n^0_{NO_2} + n^0_{NO} + n^0_{O_2} + n^0_{A''}$	$m^0_{[\,]_g} = m^0_{NO_2} + m^0_{NO} + m^0_{O_2} + m^0_{A''}$	$H_2O^{[\,]_g}$	$n^{[\,]_g}_{H_2O} = \left(n^0_{H_2O} - \frac{1}{3}n^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)\tau^{H_2O}_{i[\,]_l}$	$m^{[\,]_g}_{H_2O} = \left[m^0_{H_2O} - \frac{1}{3}m^0_{NO_2}\frac{M_{H_2O}}{M_{NO_2}}\tau^{NO}_{iNO_2}\right]\tau^{H_2O}_{i[\,]_l}$
Total	$n^0_T = n^0_{[\,]_l} = n^0_{[\,]_g}$	$m^0_T = m^0_{[\,]_l} + m^0_{[\,]_g}$	$HNO_3^{[\,]_l}$	$n^{[\,]_l}_{HNO_3} = \left(n^0_{HNO_3} + \frac{2}{3}n^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)(1-\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l})$	$m^{[\,]_l}_{HNO_3} = \left[m^0_{HNO_3} + \frac{2}{3}m^0_{NO_2}\frac{M_{HNO_3}}{M_{NO_2}}\tau^{NO}_{iNO_2}\right](1-\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l})$
			$HNO_3^{[\,]_g}$	$n^{[\,]_g}_{HNO_3} = \left(n^0_{HNO_3} + \frac{2}{3}n^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l}$	$m^{[\,]_g}_{HNO_3} = \left[m^0_{HNO_3} + \frac{2}{3}m^0_{NO_2}\frac{M_{HNO_3}}{M_{NO_2}}\tau^{NO}_{iNO_2}\right]\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l}$
			$[\,]_l$	$n_{[\,]_l} = n^0_{[\,]_l} - n^0_{HNO_3}\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l} - n^0_{H_2O}\tau^{H_2O}_{i[\,]_l} + \frac{1}{3}n^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}(1+\tau^{H_2O}_{i[\,]_l} - 2\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l})$	$m_{[\,]_l} = m^0_{[\,]_l} - m^0_{HNO_3}\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l} - m^0_{H_2O}\tau^{H_2O}_{i[\,]_l} - \frac{1}{3}\cdot\frac{m^0_{NO_2}}{M_{NO_2}}\tau^{NO}_{iNO_2}[M_{H_2O}(1-\tau^{H_2O}_{i[\,]_l}) - 2M_{HNO_3}(1-\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l})]$
			$[\,]_g$	$n_{[\,]_g} = n^0_{[\,]_g} + n^0_{H_2O}\tau^{H_2O}_{i[\,]_l} + n^0_{HNO_3}\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l} - \frac{1}{3}n^0_{NO_2}\left[\tau^{NO}_{iNO_2}(2+\tau^{H_2O}_{i[\,]_l} - 2\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l}) + \frac{3}{2}\tau^{N_2O_4}_{iNO_2}(1-\tau^{NO}_{iNO_2})\right] - \frac{1}{2}\tau^{NO_2}_{iNO}(1+\tau^{N_2O_4}_{iNO_2})\left(n^0_{NO} + \frac{1}{3}n^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)$	$m_{[\,]_g} = m^0_{[\,]_g} + m^0_{H_2O}\tau^{H_2O}_{i[\,]_l} + m^0_{HNO_3}\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l} - \frac{1}{3}\cdot\frac{m^0_{NO_2}}{M_{NO_2}}\left\{\tau^{NO}_{iNO_2}\left[(M_{H_2O}\tau^{H_2O}_{i[\,]_l} - 2M_{HNO_3}\tau^{HNO_3}_{i[\,]_l})3M_{NO_2} - M_{NO}\right] + 3\tau^{N_2O_4}_{iNO_2}(1-\tau^{NO}_{iNO_2})\left(M_{NO_2} - \frac{M_{N_2O_4}}{2}\right) - \tau^{NO_2}_{iNO}\tau^{NO}_{iNO_2}\left[M_{NO_2} - M_{NO} - \frac{1}{2}M_{O_2} + \tau^{N_2O_4}_{iNO_2}(M_{N_2O_4} - M_{NO_2})\right]\right\} - \frac{m^0_{NO}}{M_{NO}}\tau^{NO_2}_{iNO}\left[M_{NO} + \frac{1}{2}M_{O_2} - M_{NO_2}(1-\tau^{N_2O_4}_{iNO_2})\right]$
			Total	$n_T = n^0_T - \frac{1}{3}n^0_{NO_2}\left[\tau^{NO}_{iNO_2} + \frac{3}{4}\tau^{N_2O_4}_{iNO_2}(1-\tau^{NO}_{iNO_2})\right] - \frac{1}{2}\tau^{NO_2}_{iNO}(1+\tau^{N_2O_4}_{iNO_2})\left(n^0_{NO} + \frac{1}{3}n^0_{NO_2}\tau^{NO}_{iNO_2}\right)$	$m_T = m^0_T - \frac{1}{3}\cdot\frac{m^0_{NO_2}}{M_{NO_2}}\left\{\tau^{NO}_{iNO_2}[3M_{NO_2} + M_{H_2O} - M_{NO} - 2M_{HNO_3}] + 3\tau^{N_2O_4}_{iNO_2}(1-\tau^{NO}_{iNO_2}) \times \left(M_{NO_2} - \frac{1}{2}M_{N_2O_4}\right) - \tau^{NO_2}_{iNO}\tau^{NO}_{iNO_2}\left[M_{NO_2} - M_{NO} - \frac{1}{2}M_{O_2} + \tau^{N_2O_4}_{iNO_2}(M_{N_2O_4} - M_{NO_2})\right]\right\} - \frac{m^0_{NO}}{M_{NO}}\tau^{NO_2}_{iNO}\left[M_{NO} + \frac{1}{2}M_{O_2}M_{NO_2}(1-\tau^{N_2O_4}_{iNO_2})\right]$

ţionează cu NO în întregul volum al fazei lichide, înainte ca NO să se poată desorbi. Ecuaţia caracteristică a procesului are forma:

$$(10)\quad [NO_2+NO+O_2+A'']_g+[H_2O]_l \rightarrow [HNO_3+H_2O]_l+[HNO_3+H_2O+A'']_g.$$

Pentru întocmirea ecuaţiilor de bilanţ se iau în consideraţie următoarele procese:

$$(11)\quad 2NO_2+\frac{1}{2}O_2+H_2O=2HNO_3,$$

precum şi cele descrise de ecuaţiile (3)...(5).

Pe baza reacţiei (11) se defineşte următorul grad de transformare

$$(12)\quad \eta_{NO_2}^{HNO_3}=\frac{n_{NO_2}^{01}-n_{NO_2}^{1}}{n_{NO_2}^{01}}=\frac{n_{O_2}^{0}-n_{O_2}}{\frac{1}{4}n_{NO_2}^{01}}=\frac{n_{H_2O}^{0}-n_{H_2O}}{\frac{1}{2}n_{NO_2}^{01}}=\frac{n_{HNO_3}-n_{HNO_3}^{0}}{n_{NO_2}^{01}}.$$

Ecuaţiile de bilanţ reprezentate în tabelul 2 s-au stabilit pe baza relaţiilor (7)...(9) şi (12). Şi de această dată concretizarea ecuaţiilor de bilanţ generalizate prezentate în tabel se face determinînd, prin experimentare directă asupra masei de reacţie, gradele de transformare $\eta_{NO_2}^{HNO_3}$, $\eta_{NO_2}^{N_2O_4}$, $\eta_{[\,]_l}^{H_2O}$, $\eta_{[\,]_l}^{HNO_3}$ şi fixînd compoziţia considerată ca fiind cea iniţială.

3. 2. Oxidarea NO are loc în faza gazoasă

Considerînd că vitezele proceselor elementare de transfer şi de dizolvare a O_2 sînt foarte mici, oxidul de azot format în procesul de absorbţie se desoarbe şi se oxidează în fază gazoasă. Ecuaţia caracteristică a procesului are forma:

$$(13)\quad [NO_2+NO+O_2+A'']_g+[H_2O]_l=[HNO_3+H_2O]_l+[HNO_3+H_2O+A'']_g.$$

În acest caz, pentru întocmirea ecuaţiilor de bilanţ se iau în consideraţie următoarele procese:

$$(14)\quad NO+\frac{1}{2}O_2=NO_2$$

precum şi cele descrise de ecuaţiile (2)...(5).

Pe baza relaţiei (14) se defineşte gradul de transformare

$$(15)\quad \eta_{NO}^{NO_2}=\frac{n_{NO}^{02}-n_{NO}^{2}}{n_{NO}^{02}}=\frac{n_{O_2}^{0}-n_{O_2}}{\frac{1}{2}n_{NO}^{02}}=\frac{n_{NO_2}^{2}-n_{NO_2}^{02}}{n_{NO}^{02}}.$$

Ecuaţiile de bilanţ prezentate în tabelul 3 s-au stabilit pe baza relaţiilor (6)...(9) şi (15). De asemenea, pentru transformarea ecuaţii-

lor de bilanț generalizate prezentate în acest tabel este necesară fixarea compoziției inițiale și determinarea variabilelor independente $\eta_{NO_2}^{NO}$, $\eta_{NO}^{NO_2}$, $\eta_{NO_2}^{N_2O_4}$, $\eta_{[\,]}^{H_2O}$, $\eta_{[\,]_l}^{HNO_3}$.

4. Concluzii

S-au prezentat metodele recomandate în vederea întocmirii bilanțului de materiale pentru trei cazuri specifice: a) în procesul de absorbție fără oxidare, b) în procesul de absorbție cu oxidarea NO în faza lichidă, c) în procesul de absorbție cu oxidarea NO în faza gazoasă. Din cele prezentate se poate trage concluzia că metoda expusă în § **2** nu este suficientă pentru a reda integral procesul de formare a HNO_3, deoarece s-au neglijat procesele elementare legate de NO. Efectuarea calculelor după această metodă poate constitui ceea ce se numește „primul ciclu" în calculul procesului. Metodele expuse în §§ **3.1** și **3.2** redau integral procesul de formare a HNO_3 în cazul cînd oxidarea NO are loc în faza lichidă, respectiv în faza gazoasă. Pentru toate cele trei cazuri se dau metodele de întocmire a ecuațiilor de bilanț pentru diferite compoziții fazice și chimice; se stabilesc ecuațiile pentru determinarea cantității de fază gazoasă și fază lichidă, cantității de componente din fiecare fază și ecuațiile totale de bilanț de materiale.

Notații

n — număr de moli,
p — presiune parțială,
P — presiune totală,
K_p — constantă de echilibru,
$\eta_{NO_2}^{NO}$ — gradul de transformare al NO_2 în NO, definit prin relația (6),
$\eta_{NO_2}^{N_2O_4}$ — gradul de polimerizare al NO_2, definit prin relația (7),
$\eta_{NO}^{NO_2}$ — gradul de oxidare al NO, definit prin relația (15),
$\eta_{NO_2}^{HNO_3}$ — gradul de transformare al NO_2 în HNO_3, definit prin relația (12),
$\eta_{[\,]_l}^{H_2O}$ — gradul de transformare de fază, definit prin relația (8),
$\eta_{[\,]_l}^{HNO_3}$ — gradul de transformare de fază, definit prin relația (9).

Indici

0 — mărimi inițiale,
[ ] — cantitate de fază,
l, g — faza lichidă, faza gazoasă.

Primită la 31 octombrie 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Asperger K., Chemische Technik, **14**, *10*, 582 (1962).
2. Toniolo C., Giammarco G., Atti IV Congr. Reaz. pura appl., 829 (1932).
3. Partington J. R., Parker L. H., J. Soc. Chem. Ind., **38**, 75 T (1919).
4. Атрощенко В. И., Конвисар В., ЖПХ, **33**, 289 (1960).
5. Calistru C., Hagiu C., *Tehnologia HNO_3*. Lit. IPI, 1970.
6. Burdick C., Freed E., J. Am. Chem. Soc., **43**, 3, 518 (1921).
7. Chambers F. S., Sherwood T. K., J. Am. Chem. Soc., **59**, 2, 316 (1937).
8. Перов Е. В., Торечешников Н. С., Хим. пром., *1*, 4 (1945).
9. Чернобаев Д. А., Химстрой, *3*, 125 (1934); Ibid., *4*, 302 (1934).
10. Чернобаев Д. А., Ж. хим. пром., **12**, 27 (1938).
11. Позин М. Е., ЖПХ, **34**, *1*, 16 (1963).
12. Theobald H., Chem. Ing. Techn., **40**, *15* (1968).
13. Wenner R. R., *Thermochemical Calculations*, New-York, 1941.
14. Sherwood T. K., Pigford R. L., *Absorbtion and Extraction*. New-York, 1952.
15. Ramm W. M., *Absorptionsprozesse in der chemischen Technik*. Berlin, 1953.
16. Ermenc E. D., Chem. Engngn., **66**, *4*, 139 (1959).
17. Calistru C., Leonte C., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XIV** (**XVII**), *1*—2, 221—228 (1968).

BILAN DES MATÉRIAUX DANS LE PROCESSUS DE FORMATION DE L'ACIDE AZOTIQUE

(Résumé)

On présente les méthodes pour l'établissment du bilan réel et théorique des matériaux dans le processus de formation de HNO_3, en considérant trois cas spécifiques: le processus d'absorption, le processus d'absorption avec l'oxydation du NO en phase liquide et le processus d'absorption avec l'oxydation du NO en phase gazeuse. Pour tous ces trois cas on établit les équations de bilan pour différentes compositions phasiques et chimiques, de même que les équations pour la détermination de la quantité de phase gazeuse et de phase liquide, de la quantité des composants de chaque phase et les équations générales de bilan des matériaux.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 1—2, 1971
Secţia II
CHIMIE

D. K. 551.22; 669.28; 669.76

ÜBER DIE MÖGLICHKEITEN DER VERWERTUNG MANCHER MOLYBDÄN- UND WISMUTENTHALTENDER ERZE*)

VON

ŞT. IVĂŞCANU und AUREL ROTARU

1. Vorwort

Manche Erze enthalten für die Wirtschaft în Sulfidform sehr wertvolle Metalle wie: Wismut, Molybdän (als Hauptelemente), Kupfer, Blei, u.s.w. (als Sekundärelemente). Gleichzeitig mit der Entwicklung der Technik haben diese Elemente eine besondere Bedeutung. So ist es der Fall bei Wismut und Molybdän [1]...[3].

Die Proportion der Molybdän und Wismutsulfide in diesen Erzen schwankt in ziemlich weiten Grenzen.

Das Problem der Förderung von Bi oder Mo aus diesen Erzen besteht im Erlangen einer reichen Konzentrat dieser Elemente, die später einträglich verwertet werden können.

Die Gewinnung dieser Konzentrate wird durch Schwimmaufbereitung realisiert, welche in der Scheidung der vorherrschenden metallischen Komponente im Erz oder derjenigen Metallverbindung, die auszuscheiden interessiert und weiterhin Ausscheidung der anderen Komponente besteht. Dieser Vorgang, der bei uns angewandt wird, gestattet die Gewinnung von Molybdän- oder Wismutkonzentrate, je nachdem das Erz höhere Prozente an Bi oder Mo enthält.

Der Vorgang zeigt aber grosse Mängel und zwar Verlust von Bi, Mo und der anderen begleitenden Elemente, grosser Verbrauch an Reagenzien und die Unmöglichkeit der Gewinnung eines molybdänfreien Wismutkonzentrates oder eines wismutfreien Molybdänkonzentrates [4], [5].

Ein Vorgang, der zum grossen Teil die Mängel des oben gezeigten Verfahrens ausschliesst, ist die Kollektivschwimmaufbereitung. Durch diesem Verfahren erhält man kollektive Konzentrate von Wismut- und Molybdänsulfiden (MoS_2 und Bi_2S_3). Dieses Verfahren wird in der U.d.S.S.R. und Kanada angewandt.

Dieses Verfahren wurde von manchen Forschungsinstituten untersucht. Die Anwendung dieses Verfahrens ist an die Möglichkeit der Verwertung der erhaltenen Konzentrate bzw. an die Gewinnung des Wismuts und gleichzeitig des Molybdänsulfids und der anderen begleitenden Elemente gebunden.

---

*) Mitgeteilt an der wissenschaftlichen Tagung der Technischen Hochschule Jassy, den 28—30. September 1967.

Die Ausscheidung von Bi neben Mo aus den gemeinsamen Konzentrate kann durch pyrometallurgische, hydrometallurgische und kombinierte Methoden gemacht werden.

Die pyrometallurgische Verarbeitung gründet sich auf das Schmelzen der Konzentrate in Gegenwart von Flussmitteln und auf das etappenweise Ausscheiden der Komponente [9]. Aber die experimentelle Ergebnisse zeigen dass die pryometallurgische Verarbeitung uneinträglich ist, besonders bei kleiner Produktion.

Die hydrometallurgische Methode [10], [11] gründet sich auf die Umwandlung des Wismutsulfids der Konzentrate in einem löslichen Salz mit nachfolgender Scheidung der Komponenten der Lösung durch chemische oder elektrochemische Methoden.

Die Anwendung des einen oder anderen der bestehenden Verfahren hängt von mehreren Faktoren ab, zu denen die mineralogische Zusammensetzung des Rohstoffs der Verbrauch und Preis der Reagenzien sehr wichtig sind.

Die bestehenden Literatur hat uns zu schätzen gestattet, dass die einträglichsten Verwertung der aus den untersuchten Erzen erhaltenen gemeinsamen Konzentrate durch die hydrometallurgische Methode möglich ist. Für die Auflösung der Konzentrate haben wir die Salzsäure gewählt, die billiger ist.

Nach dem Angriff des gemeinsamen Konzentrates mit Salzsäure geht Wismutsulfid in Form von Wismutchlorid in die Lösung über. Gleichzeitig mit dem Wismut geht auch ein Teil der begleitenden Elemente (Cu, Pb, Zn, u.s.w.) in die Lösung über, während Molybdänsulfid nicht angegriffen wird und durch Filtration abgeschieden werden kann.

Auf Grund der gleichen Literatur haben wir zur Festlegung der besten Verwertungsbedingungen ein grundsätzliches Schema der Konzentrateverarbeitung angenommen, das folgende Etappen enthält:

1. Behandlung des gemeinsamen Konzentrates mit Salzsäure um den Übergang des Wismutsulfids in Wismutchlorid zu erreichen, gemäss der Reaktion:

$$(1) \qquad Bi_2S_3 + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2S.$$

2. Ausscheidung des Wismuts aus der $BiCl_3$ Lösung durch Zementierung, Waschung des Zements mit H_2SO_4 Lösung, Trocknung und Schmelzung in Form von Wismutslingots (von 95...98%) und dann Erlangung des Wismuts von grosser Reinheit durch elektrolytische Raffinierung.

Die vorliegenden Arbeit berichtet die erhaltenen Ergebnisse über Lösbarkeit des Wismutsulfids. Das Verfahren der Lösbarmachung von Bi_2S_3 wird von mehreren Faktoren beeinflusst unter denen die wichitigsten: die Konzentration der Salzsäure, die Temperatur, das Fest: Flüssig Verhältnis, die Zeit des Kontakts zwischen dem Konzentrat und der Säure sowie die hydrodynamische Bedingungen sind. Alle diese Faktoren wurden in die Untersuchung einbezogen, um die besten Lösungsbedingungen festzustellen.

2. Arbeitsweise

Zur Feststellung der besten Lösungsbedingungen haben wir vier Arten von gemeinsamen Konzentraten gewählt *(a, b, c, d)* deren Zusammensetzung in der Tabelle 1 gezeigt wird.

Table 1

Die chemische Zusammensetzung der Konzentrate

Elemente	Gewählte Arten			
	a	*b*	*c*	*d*
SiO_2	18,16	20,20	15,17	13,05
Al_2O_3	5,23	5,97	4,26	3,70
Fe_2O_3 (Total)	10,23	4,74	10,78	8,48
CaO	7,63	5,01	6,98	6,45
MgO	5,15	4,00	3,78	2,67
H_2O	0,24	0,48	0,27	0,28
Mo	2,27	14,99	15,78	30,05
Bi	21,05	12,75	12,43	2,64
W	—	0,1	0,05	0,1
Cu	7,57	5,850	4,00	9,0912
Zn	4,20	3,90	3,527	0,641
Pb	4,03	4,96	3,72	2,87
S	13,84	16,50	18,35	20,00

Die Wahl der Konzentrate wurde solcherweise getroffen, dass Proben mit Mindestprozenten und mit Höchstprozenten von Wismut (Art *a* und *b*) vorhanden sind. Diese Wahl wurde zu dem Zweck gemacht, um gültige Lösbarkeitsbedingungen für einen weiten Bereich von Konzentraten festzustellen.

Für die Bestimmungen wurde für jede Probe 50 g Konzentrat genommen. Das Konzentrat wurde mit 200 ml 10, 15, 20 und 36% Salzsäure bei den Temperaturen von 20°, 50° und 80°C behandelt. Es muss erwähnt werden, dass das Volumen der Säure gleichbleibend beibehalten wurde nur für die Experimente in welchen das Verhältnis Flussig : Fest 4 : 1 war. Im Falle der Experimente bezüglich des Einflusses dieses Verhältnisses, war das Volumen der Säure verschieden (1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 5 : 1, 6 : 1, 7 : 1, 8 : 1). Die Reaktionszeit wurde 5 Stunden beibehalten, um diesen Faktor beim Studieren des Einflusses der Konzentration und der Temperatur auszuschliessen.

Um die Menge des in die Lösung übergegangenen Wismuts zu bestimmen, wurden sowohl die Lösung als auch der Rückstand analysiert. Der Wismut wurde nach einer photokolorimetrischen Methode bestimmt. Parallel wurde auch das Molybdän sowohl im Rückstand als auch in der Lösung analysiert (das Molybdän mit HCl behandelt). Die Analyse wurde durch die gravimetrische Methode (Fällung mit Benzoinoxima) für den Rückstand, und photokolorimetrisch für die Lösung durchgeführt. Erwartungsgemäss sind die in die Lösung übergegangenen Molybdänmengen ausserordentlich klein, praktisch zu vernachlässigen.

Um den bestmöglichen Zeitpunkt der Lösbarkeit festzustellen wurden auch in den Zwischenzeiten von 1, 2, 3 und 4 Studen Bestimmungen durchgeführt.

3. Experimentelle Ergebnisse und ihre Erörterung

Wie gesagt wurde, ist die Lösbarkeitsreaktion von der Konzentration der Salzsäure beeinflust. Die experimentelle Ergebnisse sind in den Diagrammen der Abb. 1...4 wiedergegeben und beziehen sich auf die vier studierten Arten der Konzentrate bei den drei verschiedenen Temperaturen (20°, 50°, 80°C). Das Verhältnis Flüssig :

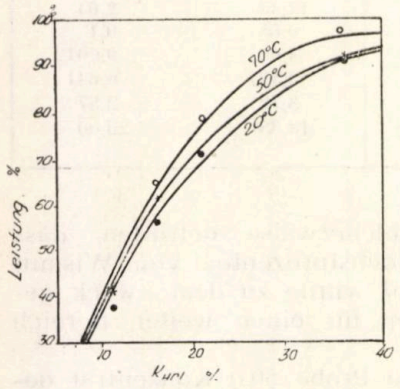


Abb. 1. — Veränderung der Leistung mit der Konzentration der Säure, Art *a*, Verhältnis *L* : *G* = 4 : 1.

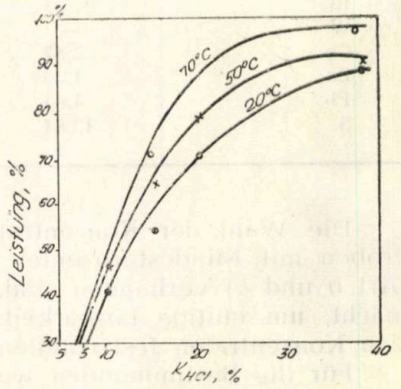


Abb. 2. — Veränderung der Leistung mit der Konzentration der Säure, Art *b*, Verhältnis *L* : *G* = 4 : 1.

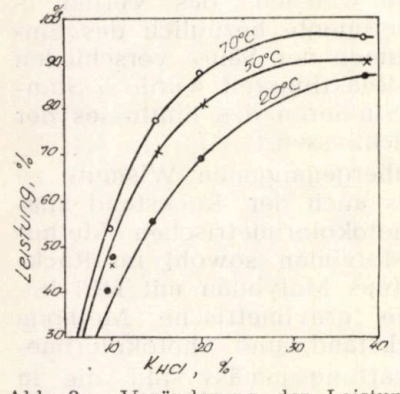


Abb. 3. — Veränderung der Leistung mit der Konzentration der Säure, Art *c*, Verhältnis *L* : *G* = 4 : 1.

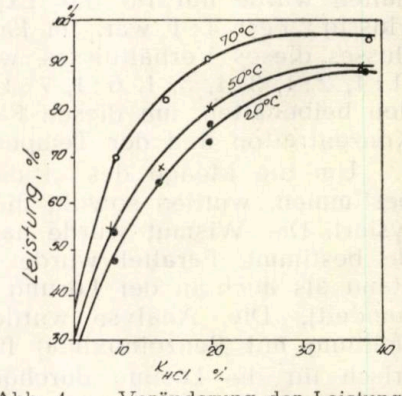


Abb. 4. — Veränderung der Leistung mit der Konzentration der Säure, Art *d*, Verhältnis *L* : *G* = 4 : 1.

Fest ($L : G$) im Wert 4 : 1 und die Reaktionszeit 5 Stunden wurden in allen vier Fällen beibehalten.

Aus den dargestellten Kurven kann man bemerken, dass die Reaktionsleistung *(I)* mit der Zunahme der Salzsäurekonzentration wächst. Bei Konzentrationen über 25% erreicht die Leistung schon 80%. Weiterhin mit der Zunahme der Säurekonzentration folgt ein immer langsameres Wachsen der Leistung. Eine konzentrierte Säure (36%) gestattet die Realisierung einer Leistung von 80% sogar bei einer Temperatur von 20°C. Hingegen Säurekonzentrationen unter 15% gestatten kleine annehmbaren Leistungen, nicht einmal bei Temperaturen von 80°C. Solche geringe Leistungen können die Benützung schwach konzentrierter Sälzsaure nicht gestatten. Ein Vorteil der Benützung konzentrierter Salzsäure wurde sich auch aus der Verarbeitungsmöglichkeit des Konzentrates bei kleineren Temperaturen ergeben.

Es wurde auch der Einfluss der Temperatur gleichzeitig mit anderen Faktoren welche die Reaktionsleistung beeinflussen, wie Zeitdauer der Reaktion und das Flüssig : Fest-Verhältnis, untersucht. Das mit *d* bezeichnete Konzentrat hat gleiche Verhalten wie die Arten *a*, *b* und *c* und weil diese Art wegen ihres kleinen Prozentgehalts an Wismut weniger interessiert, wurden nur für die *a*, *b*, *c* Konzentratarten experimentelle Daten festgehalten.

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsleistung der Lösbarkeit ist in den Abb. 5...7 wiedergegeben.

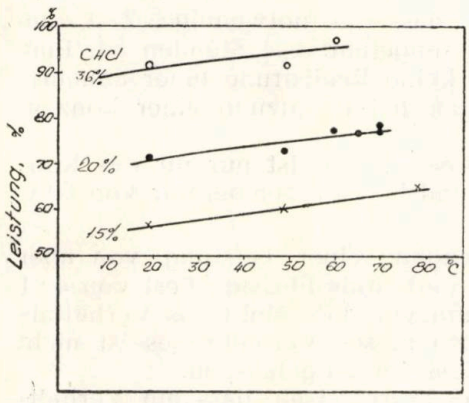


Abb. 5. — Veränderung der Leistung mit der Temperatur, Art *a*, Verhältnis $L : G = 4 : 1$, Zeitdauer der Reaktion 5 Stunden.

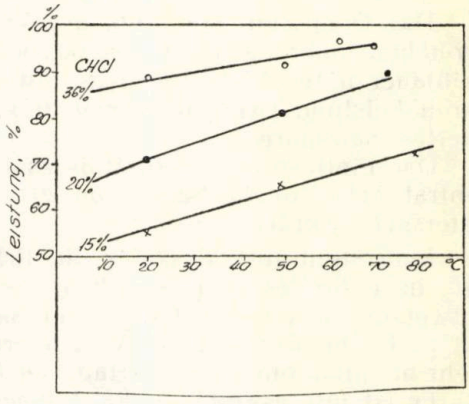


Abb. 6. — Veränderung der Leistung mit der Temperatur, Art *b*, Verhältnis $L : G = 4 : 1$, Zeitdauer der Reaktion 5 Stunden.

Wie man beobachten kann, ist der Einfluss der Temperatur auf die Leistung viel kleiner im Vergleich zu dem Einfluss der Säurekonzentration. Für eine Zunahme der Temperatur um 60°C, wächst die

Leistung nur mit 10%. Man kann schätzen, dass die Lösbarmachung des Konzentrats bei kleineren Temperaturen sich unter den Bedingungen einer guten Leistung realisieren könnte, wenn die Verringerung der Investkosten und des Energiebrauchs die durch Produktivitätsabnahme verursachten Verluste kompensieren würden.

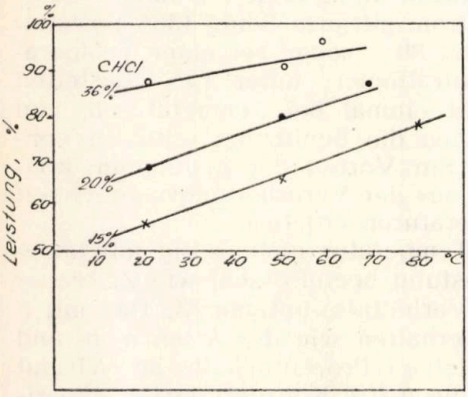


Abb. 7. — Veränderung der Leistung mit der Temperatur, Art *c*, Verhältnis *L* : *G* = =4 : 1, Zeitdauer der Reaktion 5 Stunden.

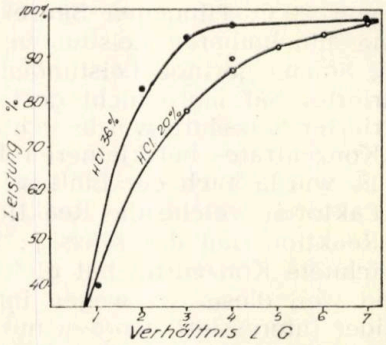


Abb. 8. — Veränderung der Leistung mit der Verhältnis *L* : *G*, Art *c*, Temperatur 60°C.

Das Diagramm der Abb. 8 zeigt, dass die notwendige Zeit zum Erreichen einer Leistung von 80...90% ungefähr 3...4 Stunden ist. Eine Zeitdauer unter 2,5 Stunden gestattet keine Realisirung einer annehmbaren Leistung (Abb. 8, Kurve 2) sogar bei Benützung einer konzentrierten Salzsäure.

Der Einfluss des Verhältnisses Flüssig : Fest ist nur für das Konzentrat Art c für die Säure von 20% und bei der Temperatur von 60°C untersucht worden.

Man stellt fest, dass für die Erlangung einer Leistung von über 90% im Falle der Säure von 20% ein Verhältnis Flussig : Fest von 4 : 1 notwendig ist, aber im Falle einer Säure von 36% sinkt das Verhältnis auf 3 : 1. Die fortlaufende Verringerung dieses Verhältnisses ist nicht mehr möglich, ohne den Verlauf der Reaktion zu gefährden.

Es ist interessant auf die Tatsache hinzuweisen, dass ein Verhältnis Flüssig : Fest von 8 : 1 mit Salzsäure von 36% das Erlangen einer erhöhten Leistung schon nach 2 Stunden gestattet (98%). Manche Versuche haben gezeigt, dass das Verhältnis Flüssig : Fest auf 6 : 1 herabgesetzt werden kann, wobei man für den gleichen Zeitintervall eine gute Leistung erhalten kann.

Aber das Zunehmen des Verhältnisses Flüssig : Fest zieht eine Zunahme des Säureverbrauchs, auch ein Wachsen des Reaktionsvolu-

mens nach sich. Das angezeigteste Verhältnis Flüssig : Fest ist 4 : 1, für welches die nötige Zeit zum Verlauf der Reaktion mit Leistungen über 90% 3,5...4 Stunden ist.

Im Zusammenhang mit dem Einfluss der hydrodynamische Bedingungen wurde die Leistungschwankung im Falle andauernder Bewegung und auch im Falle der Durchblasung mit Luft gegenüber dem Fall unterbrochener Bewegung studiert. Es wurde festgestellt, dass im Falle einer andauernden Bewegung die Leistung bei gleichen Temperaturbedingungen Verhältnis Flüssig : Fest und Zeitdauer der Reaktion um 7...8% gegenüber dem Fall unterbrochener Bewegung, zunimmt. Die gleichen Ergebnisse erhielt man auch im Falle des Durchblases mit Luft.

4. Schlussfolgerungen

1. Es werden die Möglichkeiten der Verwertung mancher gemeinsamer Wismut- und Molybdänsulfiden Konzentrate untersucht.

2. Es werden die Bedingungen der Lösbarkeit des Wismutsulfids durch Angriff mit HCl festgestellt, wobei folgende Faktoren untersucht werden : die Konzentration der Säure, die Temperatur, das Verhältnis Flüssig : Fest und die Zeitdauer der Reaktion.

3. Auf Grund der in der Laboratoriumphase erhaltenen Ergebnisse wird eine Änderung des technologischen Verfahrens vorgeschlagen.

Eingegangen am 10. Oktober 1968

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für anorganische Technologie

LITERATURVERZEICHNIS

1. Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale.* Ed. Masson, Paris, 1958, 665.
2. Kleper C., St. şi cerc. metal., **3**, 120 (1961).
3. Kleper C., Revista de chimie, *1*, 18 (1964).
4. Митрофанов С. Л., *Селекционная флотация.* Метиздат, М., 1964, 87.
5. Соршер Н. И., Обогащение руд, *2*, 32 (1958).
6. Smith W. C., Trans. Metall. Soc., 2, 244—249 (1962).
7. Зирянов С. И., Цветные металлы, **35**, *2*, 317—321 (1962).
8. Bonhamm E. R., Canad. Minning J., *8*, 234 (1947).
9. Meklan E. K., Canad. Minning J., *4*, 87 (1947).
10. Словов В. А., Цветные металлы, **32**, *7*, 98 (1961).
11. Павлов П. М., Обогащение руд, *1*, 23 (1962).

POSIBILITĂŢI DE VALORIFICARE A UNOR MINEREURI DE MOLIBDEN ŞI BISMUT

(Rezumat)

Se cercetează posibilităţile de valorificare a unor concentrate de sulfură de bismut şi molibden. Se stabilesc condiţiile de solubilizare a sulfurii de bismut prin atacare cu acid clorhidric, luîndu-se în studiu următorii factori: concentraţia acidului, temperatura, raportul lichid : solid şi timpul de reacţie.

În baza datelor obţinute în fază de laborator se propune un procedeu tehnologic modificat.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 1—2, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 631.82

REZIDUURI DIN INDUSTRIA CHIMICĂ CE POT FI UTILIZATE ÎN AGRICULTURĂ

DE

IONELA POPESCU şi M. DIMA

1. Introducere

Literatura de specialitate se îmbogăţeşte an de an cu noi lucrări care dovedesc tot mai mult rolul deosebit de important pe care îl joacă unele elemente în creşterea şi dezvoltarea plantelor precum şi în nutriţia completă a animalelor şi omului.

Este pe deplin stabilit faptul că în compoziţia organismelor vii intervin în anumite proporţii toate elementele din natură, începînd cu hidrogenul şi oxigenul şi sfîrşind cu mercurul, radiul, thoriul etc. Cercetările efectuate în acest sens arată că dintre numeroasele microelemente cunoscute, prezintă importanţă directă pentru nutriţia plantelor, borul, cuprul, manganul, molibdenul, zincul şi fierul, iar pentru nutriţia animalelor şi omului, manganul, cuprul, borul, cobaltul şi iodul.

Prezenţa microelementelor în sol variază între limite foarte largi şi de multe ori forma asimilabilă se găseşte în cantitate redusă, de aceea se iveşte necesitatea aplicării unor îngrăşăminte care conţin microelemente (sărurile pure sau unele reziduuri industriale).

Problema pusă poate fi rezolvată folosindu-se în acest scop reziduuri provenite din diferite industrii în a căror compoziţie nu intervin şi substanţe dăunătoare. Încercări în acest sens au fost întreprinse în alte ţări de unii cercetători ca P. A. Baranov [1], care foloseşte în cultura porumbului, inului şi ovăzului apele amoniacale de la cocserii, I. M. Volkov [21], care recomandă ca îngrăşămînt cu microelemente cenuşa combustibililor solizi minerali, B. A. Lebedev [7] şi P. A. Vlasiuk [20], care obţin rezultate bune folosind zgurile bazice de la cuptorul Martin, precum şi alţi cercetători, ca de ex. L. D. Fomenko [4], V. N. Karavaev [6], S. I. Reabovo [16], R. S. Rinke [17], S. Nicolić [8], Walter Jost [22].

Lucrări în această ordine de idei sînt semnalate şi la noi în ţară [10]...[14] dar ele reprezintă abia un început în acest domeniu.

2. Materiale şi metode

În această lucrare se prezintă rezultatele analitice obţinute în urma studierii a două reziduuri provenite din industria chimică şi cenuşa de pirită de la Uzinele Chimice „Petru Poni", Valea Călugărească, şi

șlamul de bor de la Uzinele Chimice „9 Mai", București. Cenușa de pirită este o pulbere de culoare neagră roșietică, cu pH=3,4 și umiditatea 1,46%, iar șlamul de bor se prezintă sub forma unui praf gălbui foarte higroscopic, avînd pH=7,68 și umiditatea 8,3%.

Compoziția chimică a celor două reziduuri s-a stabilit prin metode chimice și fizice (gravimetrice, volumetrice, flamfotometrice și spectrofotometrice), așa după cum s-a arătat în alte lucrări [10]...[12].

Din cele două reziduuri luate în studiu s-a urmărit comportarea ca îngrășămînt a șlamului de bor. Experiențele au fost efectuate pe un sol al cărui pH (în KCl) este cuprins între 6,95 și 7,05, probele de sol analizate fiind luate pînă la 80 cm adîncime [10]. Plantele cu care s-a experimentat au fost: grîul, porumbul, floarea-soarelui și sfecla de zahăr.

S-au experimentat următoarele doze: V_1—60 kg/ha N+45 kg/ha P_2O_5 (martor), V_2—60 kg/ha N+45 kg/ha P_2O_5+100 kg/ha șlam de bor, V_3—60 kg/ha N+45 kg/ha P_2O_5+200 kg/ha șlam de bor, V_4—60 kg/ha N+45 kg/ha P_2O_5+300 kg/ha șlam de bor.

3. Rezultatele obținute și interpretarea lor

În urma efectuării analizelor de laborator s-au obținut rezultatele prezentate în tabelele 1 și 2. Datele analitice arată că cenușa de pirită conține pe lîngă cantități mari de fier și silice, însemnate cantități de microelemente cum ar fi: zinc, cupru, cobalt, bor. Dintre toate aceste microelemente, borul și cobaltul se află în cea mai mare proporție sub formă solubilă.

Tabelul 1

Conținutul în macrocomponente al reziduurilor din industria chimică

Componente	În cenușa de pirită %	În șlam de bor %	Componente	În cenușa de pirită %	În șlam de bor %
SiO_2	23,89	6,19	Na_2O	0,08	0,18
Al_2O_3	2,00	9,48	K_2O	0,71	0,25
TiO_2	0,92	0,10	P_2O_5	0,02	0,06
Fe_2O_3	62,75	0,17	S^{2-}	2,45	—
MgO	0,23	3,86	SO_3	—	41,44
CaO	0,98	27,07	N	0,00	0,03
			Pierderi la calcinare	4,24	11,10

Șlamul de bor are un conținut ridicat în SO_3, Ca, Al, SiO_2 și Mg. Dintre microelemente, borul se găsește, așa după cum era de așteptat, în cantitatea cea mai mare, apoi manganul și cuprul, iar proporția formelor mobile este mai mare la zinc, cupru, mangan și bor.

Tabelul 2

Conţinutul în microelemente al reziduurilor din industria chimică

Micro-elemente	În cenuşă de pirită			În şlam de bor		
	total mg/kg	mobil mg/kg	mobil din total %	total mg/kg	mobil mg/kg	mobil din total %
Mn	650,00	13,33	2,05	56,00	26,92	42,71
Cu	10 750,00	187,75	1,74	11,60	7,52	64,82
Zn	2 875,00	60,00	2,08	5,00	3,66	73,20
Mo	9,10	0,33	3,62	1,32	0,12	9,09
Co	17,50	8,33	47,60	0,30	0,00	0,00
B	5,85	3,70	63,24	3 050,00	1 175,00	38,52

Apreciem deci că rezidurile analizate de noi pot fi utilizate ca îngrăşăminte, deoarece îmbogăţesc solul în cupru, zinc, mangan şi cobalt.

3.2. Experienţe cu grîu de toamnă

Ţinînd seama că grîul extrage din sol anual 30...50 g/ha bor [15] s-a aplicat şlamul de bor la grîul de toamnă. Efectul pozitiv al acestui reziduu asupra producţiei de boabe este arătat în fig. 1, din care rezultă că la o doză mai mare de reziduu (300 kg/ha), sporul mediu de recoltă ajunge la 167 kg/ha sau 6,9%. Folosind îngrăşăminte ce conţin cupru, la grîul de toamnă, unii cercetători [6], [18] au obţinut sporuri de recoltă de 200...700 kg/ha, iar F. A. Gilbert [5] arată că efectul favorabil al cuprului se resimte chiar după 3...4 ani de la aplicarea lui ca îngrăşămînt. Şlamul de bor folosit de noi în aceste experienţe conţine cupru mobil în proporţie de 64,82% din cel total şi de aceea considerăm că acest element a contribuit, alături de celelalte, la dezvoltarea plantelor de grîu.

În privinţa însuşirilor calitative ale boabelor de grîu, constatăm că şlamul de bor exercită o anumită influenţă asupra calităţii acestora, modificînd conţinutul lor în microelemente.

3.2. Experienţe cu porumb

Rezultatele obţinute în aceste experienţe sînt reprezentate în fig. 2, din care se constată efectul pozitiv al şlamului de bor asupra recoltei de porumb. Doza cea mai eficientă este de 100 kg/ha şlam de bor, obţinîndu-se un spor de recoltă de 388 kg/ha sau 10,2%. C. Pîntea [9], folosind acidul boric şi boraxul la tratarea boabelor de porumb înainte de însămînţare şi stropind plantele cultivate pe diferite tipuri de sol din Moldova cu soluţie de acid boric, obţine sporuri de recoltă ce ajung pînă la 23,8%. E. A. Jorikov [23], întrebuinţînd îngrăşă-

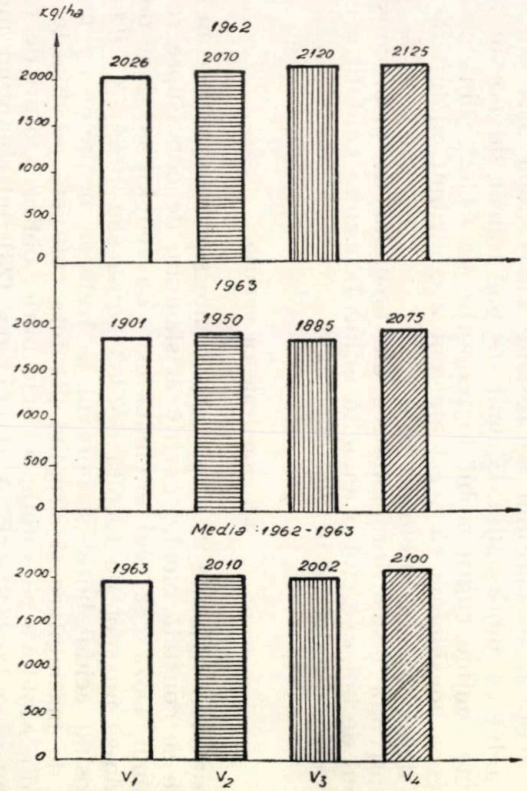


Fig. 1. — Producția de boabe la grîul de toamnă îngrășat cu șlam de bor.

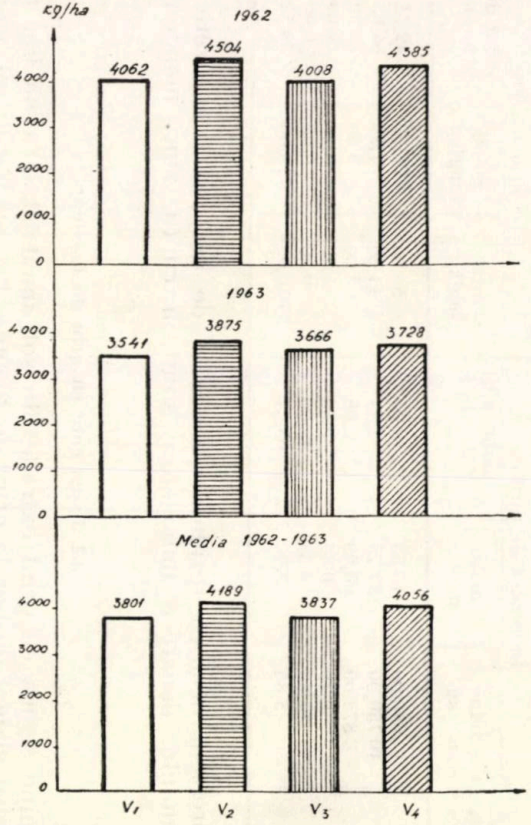


Fig. 2. — Producția de boabe la porumbul îngrășat cu șlam de bor.

minte cu bor, obține la porumb siloz o creștere a recoltei de știuleți de 2 070 kg/ha, iar în anul următor aceste îngrășăminte sporesc recolta la grîul de primăvară cu 350 kg/ha.

Șlamul de bor n-a influențat însă în mod evident însușirile calitative ale boabelor de porumb, fapt ce reiese din datele cuprinse în tabelul 1. Acest reziduu modifică considerabil proporția de microelemente din boabe, determinînd o acumulare a borului de trei ori mai mare decît la martor.

3.3. Experiențe cu floarea-soarelui

În urma aplicării șlamului de bor, producția de floarea-soarelui (fig. 3) nu este modificată și nici însușirile calitative ale semințelor nu se schimbă. Se constată însă o acumulare mai mare a microelemen-

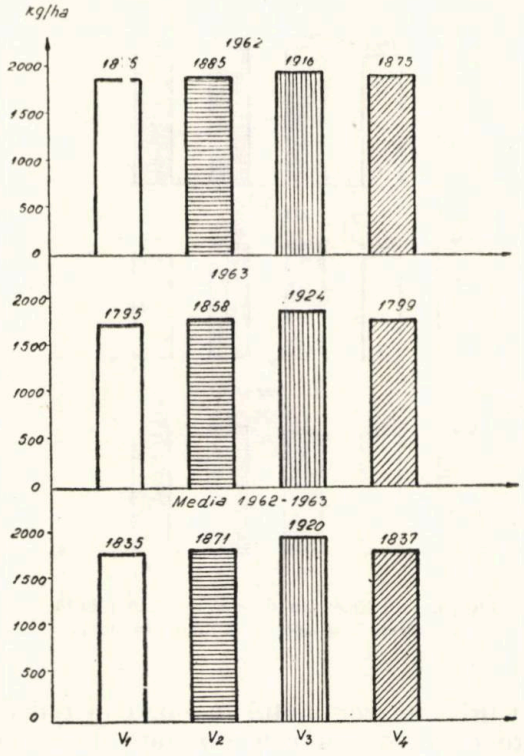


Fig. 3 — Producția de boabe la floarea-soarelui îngrășată cu șlam de bor.

telor în boabele de floarea-soarelui sub influența reziduului experimentat (v. tabelul 3). Faptul că producția de floarea-soarelui nu a fost

influențată prin aplicarea șlamului de bor poate fi o consecință a conținutului ridicat în SO_3 al acestui reziduu cît și a caracterului alcalin, deoarece N. B u c u r [2] arată că pe solurile alcaline și cu un conținut ridicat în sulfați, însușirile biochimice și producția la floarea-soarelui sînt puternic modificate.

3.4. Experiențe cu sfecla de zahăr

Rezultatele experienței cu sfecla de zahăr (fig. 4) arată că sporul de recoltă față de martor a fost de 6,2%. Rezultate asemănătoare obțin P. A. V l a s i u k și I. N. Ș a b a l i n [20], [19] folosind însă săruri pure

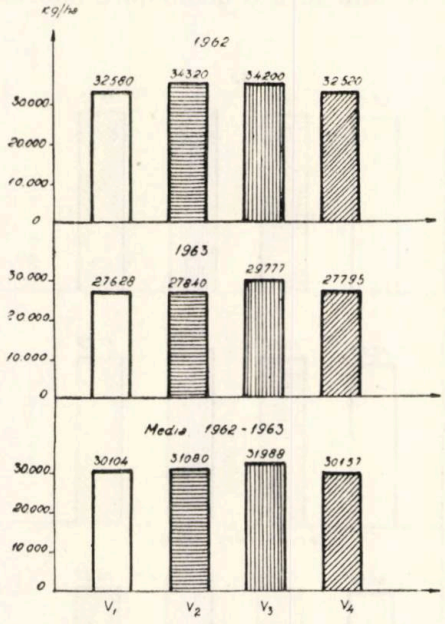


Fig. 4. — Producția de rădăcini la sfecla de zahăr îngrășată cu șlam de bor.

ce conțin bor. Cît privește conținutul în zahăr al rădăcinilor de sfeclă, rezultatele noastre concordă cu cele obținute de alți cercetători [19], [20], cu deosebirea că în experiențele întreprinse de noi am utilizat un reziduu cu bor și nu săruri pure.

Șlamul de bor nu determină însă o creștere a cantității de azot solubil din rădăcini și în acest mod contribuie la îmbunătățirea însușirilor calitative ale sfeclei.

În tabelul 3 sînt redate rezultatele analitice obţinute la determinarea conţinutului în microelemente al rădăcinilor de sfeclă. Se constată o acumulare mai mare de cupru şi molibden în comparaţie cu martorul.

Tabelul 3

Conţinutul în microelemente al cîtorva plante tratate cu şlam de bor (mg/kg cenuşă)

Planta, organ	Varianta	B	Mn	Cu	Co	Zn	Mo
oabe	V_1	48,95	1 600	251,20	urme	2 464	28,96
grîu	V_3	33,09	1 582	144,00	5,12	2 576	28,80
‹ abe	V_1	35,62	660	237,60	urme	604	14,00
porumb	V_3	119,42	620	128,00	6,40	406	3,25
Seminţe	V_1	66,50	530	728,79	6,71	591,94	6,42
floarea-soarelui	V_3	83,06	1 130	656,41	15,65	669,36	16,00
Rădăcini	V_1	45,60	2 560	156,80	13,10	486	4,48
sfeclă	V_3	44,00	1 760	219,20	urme	576	8,32

4. Concluzii

Cenuşa de pirită şi şlamul de bor conţin cantităţi însemnate de microelemente (B, Cu, Zn, Mo, Mn, Co).

Şlamul de bor are un conţinut ridicat în SO_3 (41,44%), în Ca, Al, Si şi Mg, precum şi o cantitate apreciabilă de microelemente sub formă solubilă (B, Zn, Cu, Mn).

Şlamul de bor, aplicat ca îngrăşămînt, măreşte recolta la porumb cu 10,2%, la grîu cu 6,9%, iar la sfecla de zahăr numai cu 6,2%. Dozele cele mai eficiente sînt de 100 kg/ha pentru porumb, 200 kg/ha pentru sfecla de zahăr şi 300 kg/ha pentru grîu.

Şlamul de bor modifică proporţia de microelemente (B, Mn, Cu, Co, Zn şi Mo) în recolta plantelor studiate.

Pe soluri cu un conţinut mai scăzut în microelemente, sporurile de recoltă, consecutive aplicării reziduurilor, ar putea fi mai mari.

Primită la 23 iulie 1970

Institutul agronomic „Ion Ionescu de la Brad", Iaşi
şi
Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Баранов П. А., Кореноков Д. А., Бернард В. В., Удобрение и урожай, *1*· 13 (1959).

2. Bucur N. şi colab., Lucr. şt., Inst. agron. „Ion Ionescu de la Brad", Iaşi, 105 (1961).
3. Davidescu D., Avram P., Lucr. şt., Inst. agron. „N. Bălcescu", Bucureşti, s.A., 6, 43 (1962).
4. Фоменко Л. Д., Удобрение и урожай, 7, 55 (1957).
5. Gilbert A. F., Agrochimica, 5, 371 (1961).
6. Караваев В. В., *Микроэлементы в сельскомхозяйстве и медицине*. Киев, 1963, 295.
7. Лебедев Б. А., Земледелие, *9*, 35 (1962).
8. Nicolić S., Centre international des engrais chimique, I-ère rapports, Beograd, 20 (1956).
9. Pîntea C., Pleşa D., Popescu I., Roşca D., Vasilică D., Panait V., Lucr. şt., Inst. agron. „Ion Ionescu de la Brad", Iaşi, 131 (1958).
10. Popescu I., Dima M., *Les possibilités de l'utilisation de la poudre de clinker en agriculture*. Bul. Inst. polit. Iaşi, **XIV (XVIII)**, *1—2*, 281 (1968).
11. Popescu I., Dima M., *L'utilisation de certains residus de l'industrie textile comme engrais*. Bul Inst. polit. Iaşi, **XIV (XVIII)**, *3—4*, 313 (1968).
12. Popescu I., Afusoae I., *Variaţia conţinutului în elemente fertilizante a puzderiei de cînepă în timpul fermentaţiei*. Lucr. şt., Inst. agron. „Ion Ionescu de la Brad", Iaşi (1967).
13. Popescu I., *Cercetări cu privire la conţinutul în elemente fertilizante a cîtorva reziduuri industriale şi comportarea lor ca îngrăşăminte*. Teză de doctorat, Inst. polit. Iaşi, 1965.
14. Popescu I., Popa I., Afusoae I., *Contribuţii la problema utilizării unor reziduuri industriale în agricultură*. Lucr. şt., Inst. agron. „Ion Ionescu de la Brad", Iaşi, 69 (1968).
15. Quillon P. J., *V-ième Congrès Mondial de fertilisants*. Zurich, 23 (1964).
16. Рябово С. И., *Микроэлементы в сельскомхозяйстве и медицине*. Киев, 1963, 3 15
17. Ринке Р. С., *Микроэлементы з растениеводстве*. Рига, 1968, 265.
18. Сколник М. И., Макарова Н. А., *Микроэлементы в сельскомхозяйстве*. М, 1957, 187.
19. Шабалин И. Н., *Микроэлементы в сельскомхозяйстве и медицине*. Киев, 1963, 298.
20. Власюк П. А., Агробиологиа, *2*, 180 (1960).
21. Волков И. М., Земледелие, *9*, 179 (1961).
22. Jost W., Patent german nr. 1 011 905, iulie 1957; C. A., 12 456 (1960).
23. Жориков Е. А., Земледелие, *25*, 59 (1963).

RÉSIDUS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE QUI PEUVENT ÊTRE UTILISÉS DANS L'AGRICULTURE

(Résumé)

On présente les données analytiques obtenues à la suite de l'étude des deux résidus de l'industrie chimique : la cendre de pyrite et la boue provenant comme déchet de l' extraction du bor des minéraux de bor.

Le déchet de bor a une teneur élevée en SO_3 (41,44%), en Ca (27,07%), en Cu, Zn, Mo, Co).

Le déchet de bor a une teneur élevée en SO_3 (41,44%), en Ca (27,07%), en Mg (3,86%), et aussi des quantités considérables d'autres microéléments solubles (Cu—11,6 p.p.m., B, Mn, Zn).

Ce résidu appliqué comme engrais, élève de 10,2% le rendement pour le maïs, de 6,8% pour le blé et de 6,2% pour la betterave à sucre.

Comme doses avantageuses de résidus, se sont avérées celles de 100 kg/ha pour le maïs, 200 kg/ha pour la betterave à sucre et 300 kg/ha pour le blé.

Le déchet de bor modifie d'une manière évidente la teneur en microéléments des récoltes des plantes étudiées.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 1—2, 1971
Secţia II
CHIMIE

D. C. 547.269.3

THE CONDENSATION OF THE 4-NITRO-CHLORBENZENE-2-SULPHONIC ACID WITH *o*-TOLIDINE AND *o*-DIANISIDINE

BY

GH. LUPUŞOR, VALERIA GORDUZA and VETA SECURE

1. Introduction

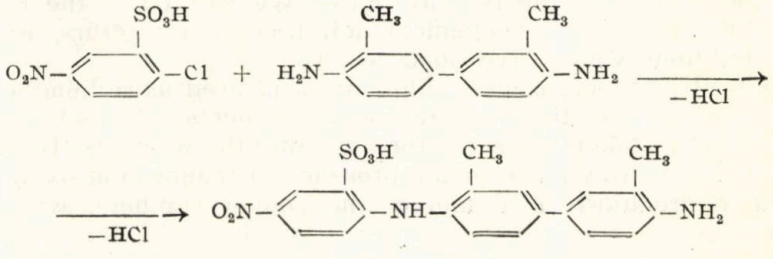
In a previous paper [1] we accomplished the condensation of the 2-nitro-chlorbenzene-4-sulphonic acid with *o*-tolidine and *o*-dianisidine. One of the products obtained, namely the *o*-dianisidin-N(2-nitrophenil-4-sulphonic) acid having a free aminic group, was diazotized and coupled with different coupling components, thus obtaining azoic dyes [2].

In the present work we have accomplished the condensation of the 4-nitro-chlorbenzene-2-sulphonic acid with *o*-tolidine and *o*-dianisidine in a molary ratio of 1 : 1 and 2 : 1.

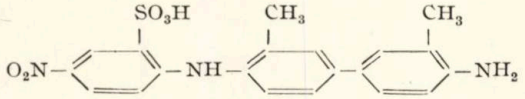
2. Theoretical Part

The condensation of the 4-nitro-chlorbenzene-2-sulphonic acid with *o*-tolidine and *o*-dianisidine is based on the reaction of substitution of the chlorine atom, from the nitro-chlorbenzene-sulphonic acid by the aminic group of the *p*-diamines.

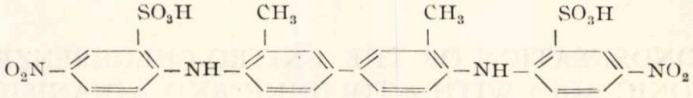
In the reaction of condensation hydrochloric acid is eliminated and the secondary aminic group is formed after the diagram :



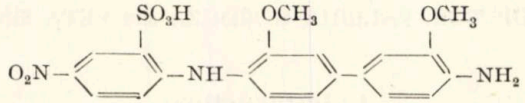
Making the condensation of the 4-nitro-chlorbenzene-2-sulphonic acid with *o*-tolidine and *o*-dianisidine at a molary ratio of 1 : 1 and 2 : 1, the products (I), (II), (III), (IV) are obtained :

(I) 

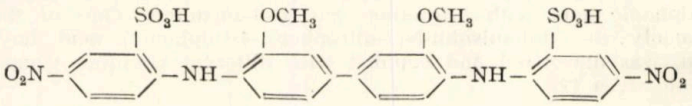
The *o*-tolidin-N(4-nitrophenil-2-sulphonic) acid.

(II) 

The *o*-tolidin-N,N-bis(4-nitrophenyl-2-sulphonic) acid.

(III) 

The *o*-dianisidin-N(4-nitrophenyl-2-sulphonic) acid.

(IV) 

The *o*-dianisidin-N,N-bis(4-nitrophenyl-2-sulphonic) acid.

Unlike the condensation of 2,4-dinitro-chlorbenzene with *o*-tolidine and *o*-dianisidine, which takes place at a temperature of 100°C [3], the condensation of the 4-nitro-chlorbenzene-2-sulphonic acid with *o*-tolidine and *o*-dianisidine requires more energetic conditions of reaction, near to the conditions for condensation of the 2-nitro-chlorbenzene-4-sulphonic acid with respective amines [1].

In the present paper the energetic conditions for reaction have been ensured not by using the autoclave, but by using, as medium for reaction, a mixture of water and glycerine. By the vaporization of water and stirring the temperature of 160°...170°C can be reached, maintaining the fluidity of the reaction mass. We worked at the temperature of 145°...165°C, by mechanical agitation, under reflux, for 9...10 hours, conditions which give good results.

The 4-nitro-chlorbenzene-2-sulphonic acid used as sodium salt, was taken in excess for the preparation of products (II) and (IV), and *p*-diamines were taken in excess for obtaining the products (I) and (III).

The reaction was made in the presence of magnesium oxide which fixes the hydrochloric acid and of the copper sulphate, wich has a catalyst role.

We have utilized a baloon equipped with a stirrer, a thermometer and reflux-cooler.

By water vaporization and the increasing of the concentration in glycerine, the components of the reaction-mass pass almost completely into the solution.

Finally the reaction-mass is cooled by agitation at 100°...105°C, mixed with water acidified with hydrochloric acid and filtered. The products of *o*-tolidine (I) and (II) precipitated by warm acidulation, are aglomerated making a paste which hardens by cooling. The purification is obtained through mortar-grinding the hardened product and extraction with ethyl alcohol.

The products (I)...(IV) present themselves like amorphous substances, brown and russet-brown. They decompose through heating, swell-up, without melting.

As free acids, they are little soluble in water, but easily soluble as sodium salts. They do not possess tinctorial properties to be appreciated for colouring.

The product (III) has been diazotized and coupled with varied coupling components, thus getting azoic dyes [4]. The prducts (I), (II), (IV) have successfully been utilized for the preparation of some sulphur dyes having remarkable colouring properties.

3. Experimental Part

a) *The o-tolidine-N(4-nitrophenyl-2-sulphonic) acid* (I).

In a baloon equipped with a stirrer, thermometer and reflux cooler are introduced: 40 g *o*-tolidine (69,8%), 43,3 g 4-nitro-chlorbenzene-2-sodium sulphonate (84,3%), 6 g magnesium oxide, 1 g copper sulphate, 100 ml water and 200 ml glycerine. The water is vaporized by stirring and is heated, by reflux, at 150°...160°C, for abut 9 hours.

Through dilution and acidulation a product of a resinous aspect is obtained which gets hard by cooling. It is filtered afterwards. The product ground in a mortar is best purified by extraction with ethyl alcohol.

		N%
Analyses: $C_{20}H_{19}O_5N_3S$	Calculated:	10,16
	Obtained:	9,95

b) *The o-tolidin-N,N-bis(4-nitrophenyl-2-sulphonic) acid* (II).

In the baloon for reaction are introduced: 43 g *o*-tolidine (97,6%), 115 g 4-nitro-chlorbenzene-2-sodium sulphonat (82,2%), 20 g magnesium oxide, 1 g copper sulphate, 100 ml water and 200 ml glycerine. All this is heated under agitation at 155°...160°C, for 12 hours.

The reaction mass is acidulated with hydrochloric acid. The precipitate filtered, dried and ground in a mortar, is redisolved at heat in the presence of the sodium carbonate, filtered and on filtering is reprecipitated by acidulation with hydrochloric acid. Then the product is filtered. The purification is continued by retaking with water and hydrochloric acid till, by burning, no ash results.

		N%
Analyses : $C_{26}H_{22}O_{10}N_4S_2$	Calculated :	9,11
	Obtained :	9,21

c) *The o-dianisidin-N(4-nitro-phenyl-2-sulphonic) acid* (III).

In the baloon for reaction are introduced : 27,2 g *o*-dianisidine (92,5%), 27,5 g 4-nitro-chlorbenzene-2-sodium sulphonat (89,2%), 4 g magnesium oxide, 0,5 g copper sulphate, 150 ml water and 200 ml glycerine.

It is heated without reflux until getting a temperature of 160°C and then under reflux at this temperature for about 9...10 hours.

The reaction mass is diluted by stirring, acidulated with hydrochloric acid and filtered. The residuum is boiled with ethyl alcohol under reflux. The insoluble part is then refiltered, it is retaken with water and hydrochloric acid, filtered at heat. The retaking with acidulated water is made until the disparition of the ash when burning the substance (III).

		N%
Analyses : $C_{20}H_{19}O_7N_3S$	Calculated :	9,45
	Obtained :	9,81

d) *The o-dianisidin-N,N-(4-nitro-phenyl-2-sulphonic) acid* (IV).

In the baloon equipped with a stirrer, termometer and reflux cooler, are introduced 21,5 g *o*-dianisidine (92,5%), 60 g 4-nitro-chlor-benzene-2-sodium sulphonat (84,3%), excess 20%, 7 g magnesium oxide, 1 g copper sulphate, 200 ml glycerine and 100 ml water. All this is heated without reflux till getting the temperature, for about 9...10 hours. It is diluted with water under agitation, then it is acidulated with hydrochloric acid. It is filtered at room temperature. The impurities are extracted with ethyl alcohol in the Soxhlet apparatus. The residuum in the cartridge, if necesary, is retaken several times with distilled water acidulated with hydrochloric acid until the product (IV) does not leave ashes when burned.

		N%
Analyses : $C_{26}H_{22}O_{12}N_4S_2$	Calculated :	8,66
	Obtained :	8,93

4. Conclusions

1. There have been established the condensation conditions of the 4-nitro-chlorbenzene-2-sulphonic acid with *o*-tolidine and *o*-dianisidine, at a mollary ratio of 1 : 1 and 2 : 1 obtaining the products (I)...(IV).

2. To obtain the temperature of 150°...160°C a water-glycerine mixture was used as a reaction medium.

3. The products (I), (II), (IV) have been utilised to obtain some sulphur dyes [5]. The product (III) was used for obtaining some azoic dyes, too.

Received : November 10, 1970

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic Industries

REFERENCES

1. Lupușor Gh., Lixandru T., Bul. Inst. polit., Iași, **IXI (XV)**, *3—4*, 163 (1965).
2. Lupușor Gh. Secure V., Bul. Inst. polit., Iași, **XI (XVI)**, *1—2*, 199 (1966).
3. Lupușor Gh., Dumitrescu Sv., Bul. Inst. polit., Iași, **II (VI)**, *1—2*, 131 (1965).
4. Lupușor Gh., Comaniță E., Gorduza V., Bul. Inst. polit., Iași, **XV(XIX)**, *1—2*, 79 (1969).
5. Lupușor Gh., Ifrim S., Bul. Inst. polit., Iași, **XIV (XVIII)**, *1—2*, 259 (1968).

CONDENSAREA ACIDULUI 4-NITRO-CLORBENZEN-2-SULFONIC CU *o*-TOLIDINĂ ȘI *o*-DIANISIDINĂ

(Rezumat)

Se expun rezultatele obținute la condensarea acidului 4-nitro-clorbenzen-2-sulfonic cu *o*-tolidina și *o*-dianisidina în raport molar de 1 : 1 și 2 : 1.

La temperatura de 150°...160°C și timp de reacție de 9...10 ore au rezultat produsele (I)...(IV).

Temperaturile menționate mai sus s-au obținut folosind ca mediu de reacție un amestec de apă și glicerină.

Produsele rezultate au fost purificate prin cîteva reluări cu apă acidulată cu acid clorhidric.

Din produsele (I), (II) și (IV) s-au obținut coloranți de sulf. Din produsul (III) s-au obținut cîțiva coloranți azoici.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 1—2, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. D. 542.952.6

LA DÉHYDROPOLYMÉRISATION DE 1,4 BIS(α,β-DIBROMÉTHYL)BENZÈNE EN PRÉSENCE DE CaC_2

Note III
LA FRACTION SOLUBLE

PAR

CRISTOFOR SIMIONESCU
membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie
et
V. BULACOVSCHI

La déhydrohalogénation de 1,4 bis (α,β-dibrométhyl) benzène en présence du carbure de calcium [1], [2] conduit à des polymères à liaisons doubles conjuguées, dont les propriétés sont fortement influencées par les conditions de synthèse.

Comme résultat du processus de déhydrohalogénation on obtient, à côté du polymère de base caractérisé par insolubilité et infusibilité, un mélange d'oligomères solubles dans des solvants organiques ($CHCl_3$, DMF, phénol, etc.). La quantité de la fraction soluble diminue très rapidement avec l'augmentation de la température de réaction ou avec l'augmentation de la durée de déhydrohalogénation [1]. Afin de retenir la fraction soluble du mélange de polymères, le produit de réaction a été extrait pendant plusieurs heures par le chloroforme. De la solution ainsi obtenue et après une préalable concentration on a séparé par précipitation avec de l'éther éthylique une nouvelle fraction soluble dans ce solvant. Les données consignées dans le tableau 1 mettent en évidence le fait que la diminution du contenu de substance soluble dans l'éther éthylique découle d'une façon analogue à la variation de toute la quantité de fraction soluble en fonction de la température.

Le produit contenu dans la solution éthérique (la fraction soluble *A*) a été isolé par évaporation du solvant pour obtenir finalement une masse résineuse de couleur orange qui s'oxyde facilement dans l'air. La masse moléculaire déterminée par voie cryoscopique en cyclohé-

Tableau 1

Dépendance en fonction de température de la quantité d'oligomères solubles

Température °C	Rapport molaire tetrabromure : CaC_2	Durée de la reaction h	Fraction *A* (soluble dans l'éther éthylique) % par rapport au total polymère	Total fraction soluble
180	1 : 4	5	20,6	69,6
200	1 : 4	5	11,6	26,1
215	1 : 4	5	8,4	14,4
230	1 : 4	5	3,1	6,5
300	1 : 4	5	—	3,8

xanol prouve qu'il s'agit d'oligomères (M=870). La solution chloroformique (fraction soluble *B*) laisse, après évaporation, sur les parois du vase, une couche brun foncé, luisante et très cassante. La fraction *B* (M=950, déterminée cryoscopiquement dans phénol) se présente comme une poudre noire qui s'électrise facilement mais qui est en même temps stable.

L'analyse élémentaire effectuée donne pour les deux fractions les valeurs suivantes :

Fraction *A* : C=40,52%, H=3,0%, Br=56,48%.

Fraction *B* : C=45,82%, H=3,86%, Br=50,32%.

Les valeurs ci-dessus démontrent que la déhydrohalogénation est partielle dans les premières phases du processus, deux atomes de brome en étant éliminés.

Pour les oligomères mentionnés on a enregistré les spectres infrarouges (IR) à l'aide de l'appareil Perkin-Elmer-337 dans la bande des fréquences 400...4 000 cm^{-1} ; les spectres obtenus sont représentés dans la fig. 1.

L'analyse du diagramme spectral des deux fractions met en évidence dans les deux cas la présence de la bande d'absorption depuis 600 cm^{-1} ; à cause des vibrations de valence ν_{C-Br}, l'intensité de cette bande est beaucoup plus grande dans le cas de la fraction soluble *A*.

Dans le domaine 700...900 cm^{-1} apparaissent les absorptions caractéristiques aux vibrations de déformation des atomes d'hydrogène non substitués du noyau benzénique, ainsi que le contour bien tracé de la bande de 835 cm^{-1}, attribuée aux dérivés aromatiques *p*-substitués [3]. Les maximums d'absorption d'une intensité plus faible de la zone 920...1 250 cm^{-1} ont été attribués aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons C—H du noyau benzénique. La bande d'absorption (l'épaule) de 915 cm^{-1}, qui est mise en évidence d'une façon plus nette dans le spectre de la fraction soluble *A*, est due à la présence, dans le produit étudié, des groupements de type $=CH_2$, dont la formation est

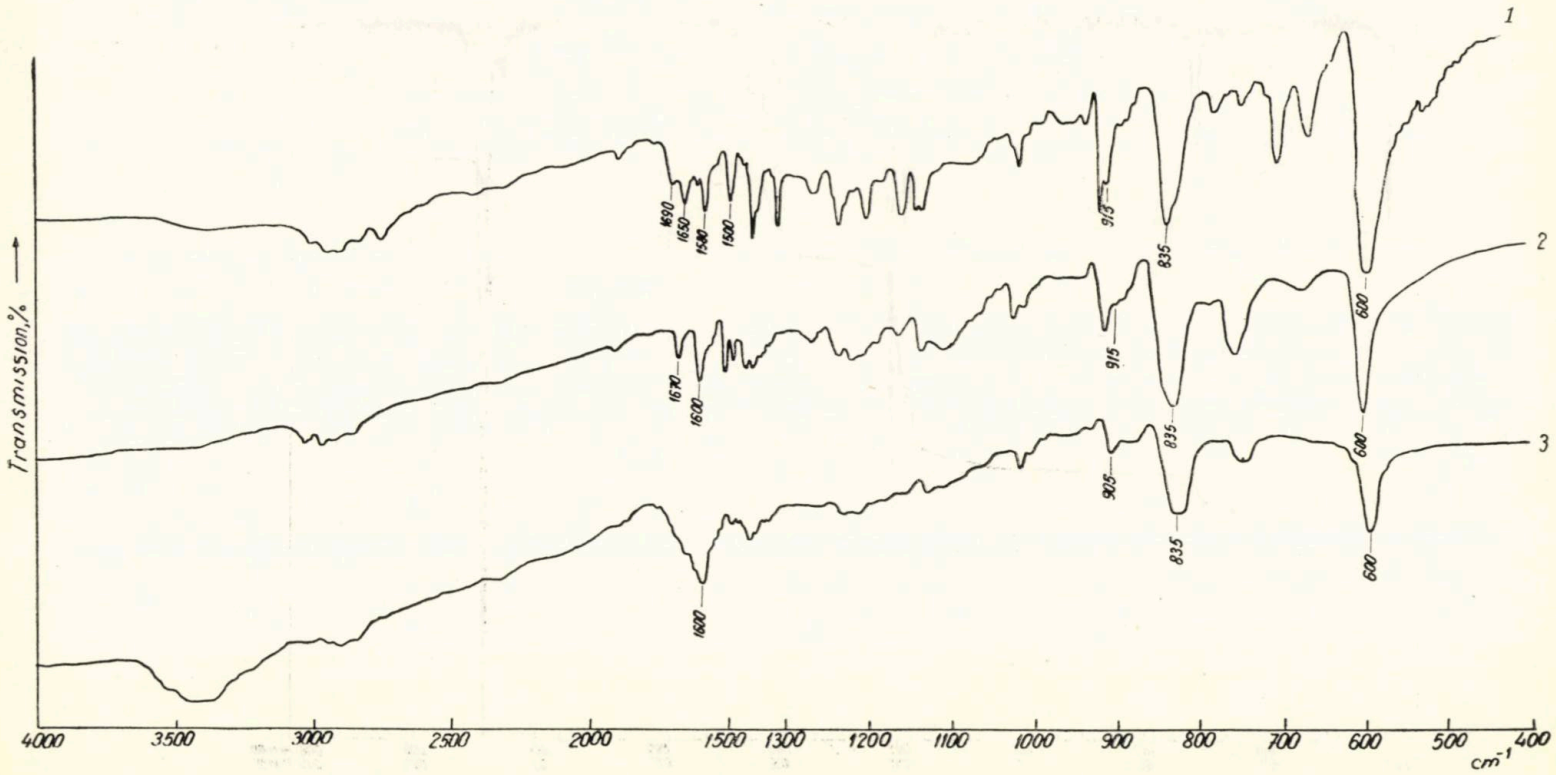


Fig. 1. — Spectres IR des fractions solubles dans l'éther éthylique (courbe *1*) et le chloroforme (courbe 2).

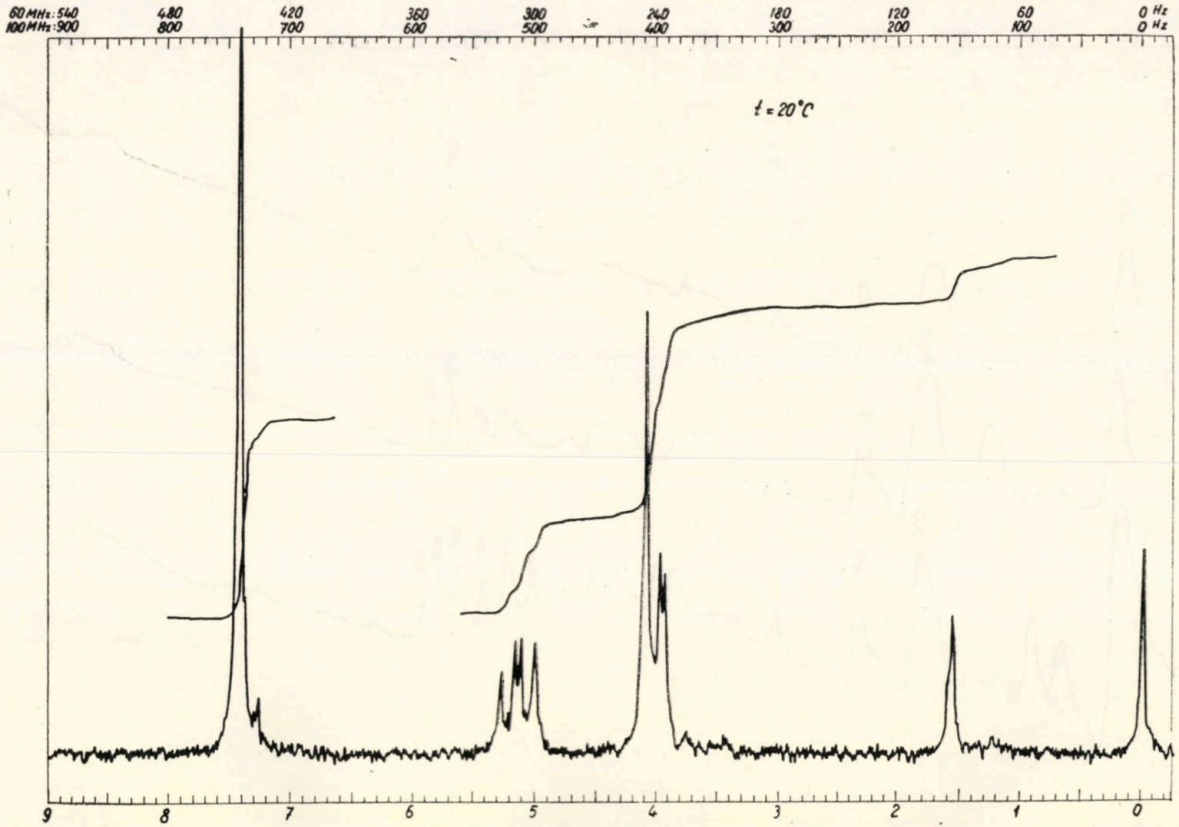


Fig. 2. — Spectre RMN du 1,4 bis (α, β-dibrométhyl) benzène.

possible comme résultat du processus de déhydrobromuration. Dans ces situations apparaissent des groupements de type vinylidénique où les deux substituants adjacents sont le noyau benzénique et un atome de brome, reste du dérivé halogéné initial.

La position des bandes d'absorption de 1 500 cm^{-1}, de même que celle de 1 580...1 600 cm^{-1}, caractérise le noyau aromatique *p*-substitué qui est en conjugaison avec une liaison double de type aliphatique [4]. L'apparition d'un maximum d'absorption d'une intensité moyenne dans la zone 1 650 cm^{-1} nous a déterminé à attribuer à cette bande certaines liaisons doubles, présentés dans la chaîne aliphatique oligomère.

Les variations d'intensité présentées par les bandes d'absorption du domaine de fréquences 1 450...1 650 cm^{-1} sont très importantes car elles donnent des indications précieuses quant au type de substituants du noyau benzénique [5]. En général chez tous les composés ou le noyau benzénique est conjugué par une liaison double (—C=C—) l'intensité des bandes de 1 600 cm^{-1} augmente et celle de 1 500 cm^{-1} diminue. Pour des conjugaisons étendues l'intensité de la bande de 1 600 cm^{-1} peut augmenter de telle manière que le maximum de 1 450... 1 500 cm^{-1} devienne négligeable. On peut observer cet aspect dans le cas du spectre IR obtenu du produit resté à la suite de l'extraction avec de l'acétone de la fraction soluble *B* (courbe *3*, fig. 1). On peut attribuer à un tel produit une structure fortement conjuguée, qui permet d'obtenir aussi un signal RES dans le cas de la fraction soluble [1].

En vue de préciser certaines caractéristiques structurales tant pour la fraction soluble *B* que pour le 1,4 bis (α,β-dibrométhyl) benzène on a enregistré des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'aide d'un appareil de type JEOL. On a travaillé à 60 MHz dans une solution de deutérochloroforme en utilisant comme étalon interne TMS. Pour l'oligomère on a effectué des enregistrements à 20°C et 90°C.

Le spectre RMN du 1,4 bis (α,β-dibrométhyl) benzène (fig. 2) met en évidence à $\delta = 4$ ppm et $\delta = 5{,}15$ ppm un doublet et respectivement un quadruplet.

Le calcul des constantes de liaison nous a permis d'établir des déplacements chimiques correspondantes aux protons alchyliques [6].

Ainsi, en utilisant la notation

$$\begin{array}{ccccc} & & \mathrm{Br} & & \mathrm{H}_{b1} \\ & & | & & | \\ \mathrm{H}_a & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} - \mathrm{Br} \\ & & | & & | \\ & & \mathrm{Ph} & & \mathrm{H}_{b1} \end{array}$$

(en nous résumant à un seul groupement alchylhalogéné) on peut calculer d'après les spectres les valeurs suivantes des déplacements chimiques :

a) pour le proton H_a : $J_{ab_2} = 9$ cps, $J_{ab_1} = 6$ cps, $\delta_{H_a} = 5{,}15$ ppm ;

b) pour le proton H_{b_1} : $J_{b_1a} = J_{ab_1} = 6$ cps, $\delta_{H_{b_1}} = 4{,}0$ ppm ;

c) pour le proton H_{b_2} : $J_{b_2a} = J_{ab_2} = 9$ cps, $\delta_{H_{b_2}} = 4$ pmm.

Compte tenu de la configurations stérique et respectivement de l'angle formé par les protons adjacents b_1 et b_2 ($\sphericalangle b_1, b_2 = 120°$), la constante de liaison a la valeur $J_{b_1,b_2} = 0$.

Bien que la ligne de démarcation de $\delta = 4{,}0$ ppm doive théoriquement apparaitre sous la forme d'un doublet, le maximum de la droite est dédoublé, à cause probablement de quelques empèchements de rotation qui pourraient exister dans le composé analysé.

La forte absorption de la zone du champ intense ($\delta = 7{,}4$ ppm) est due aux quatre protons du noyau benzénique.

La présence à $\delta = 5{,}15$ ppm et à $\delta = 4{,}04$ ppm de certains signaux de résonance dans le spectre de l'oligomère extrait du chloroforme (fig. 3) prouve que dans sa structure les bandes attribuées aux groupements —CHBr—CH_2Br du spectre de 1,4 bis (α, β-dibrométhyl) benzène demeurent non transformées. Ceci atteste le fait que la déhydrobromuration a lieu partiellement. Les calculs effectués sur le nombre de protons démeurés dans le spectre montrent qu'approximativement 20% du total de ceux-ci appartiennent aux groupements non transformés. Autrement dit ce résultat indique avec approximation l'élimination de 50% de la quantité initiale de brome.

Par le développement du processus de déhydrohalogénation chez un seul des deux groupements alchiliques du 1,4 bis (α, β-dibrométhyl) benzène, la symétrie du noyau benzénique se modifie ; par conséquent se produit une différentiation du point de vue magnétique des quatre protons non substitués. La non identité de ceux-ci détermine l'apparition dans le spectre à champ intense ($\delta = 7{,}40$ ppm) de plusieurs maximums. Le signal aromatique présente cette fois un découplage de type *AB* avec deux maximums situés à des champs différents correspondant à des protons différents du point de vue magnétique.

L'extention du signal attribué aux protons du noyau aromatique sur un domaine large (6,2...8 ppm) peut être la conséquence d'une part du voisinage du cycle à groupements non saturés où la polymérisation ne s'est pas produite (Ph—CBr—CH_2), et d'autre part des liaisons doubles apparues comme suite de la copolymérisation du produit déhydrobromuré par l'acétylene.

On a supposé d'ailleurs la présence de tels groupements à la suite de l'étude des spectres IR.

Dans le spectre RMN enregistré à 20°C, apparait, à $\delta = 2{,}75$ ppm, une bande à plusieurs pics qui, à la température de 90°C présente deux maximums (fig. 4). Ce signal est attribué à un groupement de type —CH_2— de l'oligomère qui n'a plus un atome de brome lié au même carbone.

Le caractère purement statistique du processus de déhydrohalogenpolymérisation de 1,4 bis (α, β-dibrométhyl) benzène avec le CaC_2 confère aux fractions solubles une non homogénéité, du point de vue de la masse moléculaire et structurale. Cet aspect peut être mis en évidence tout à fait facilement, par une chromatographie sur papier [7].

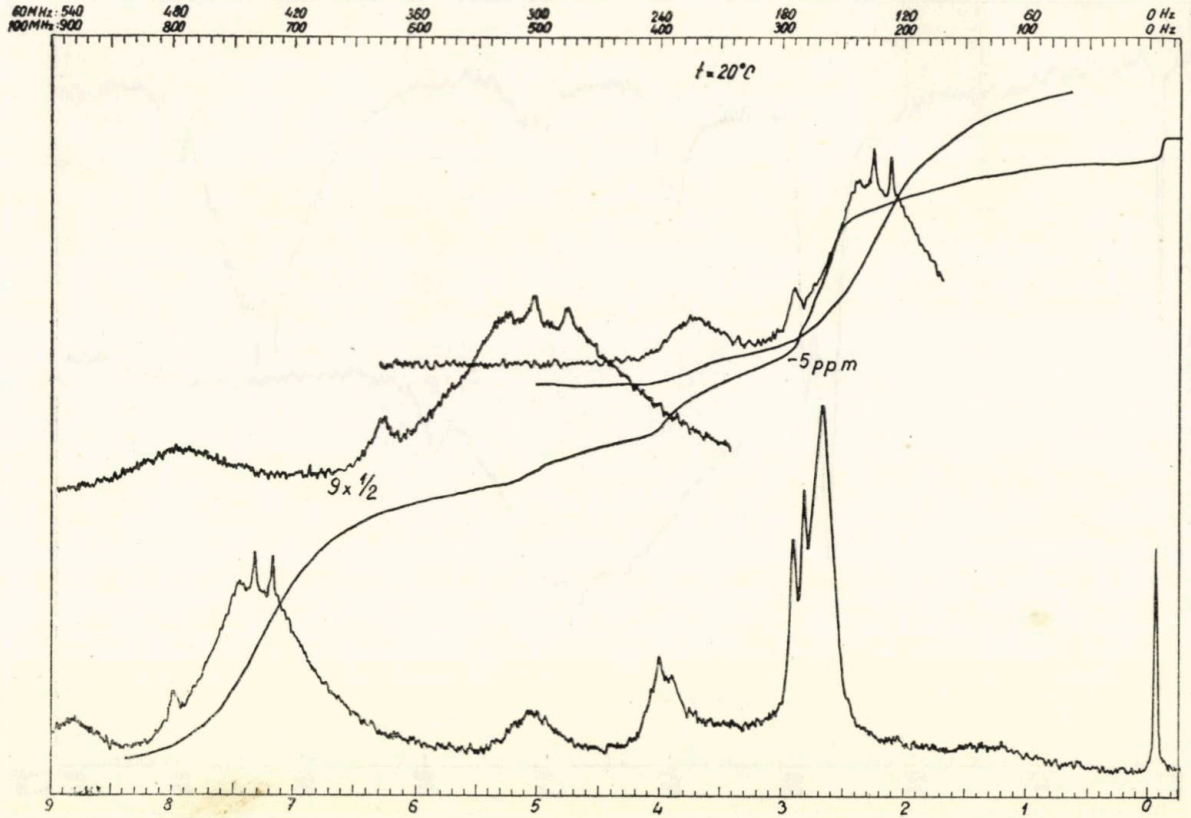


Fig. 3. — Spectre RMN de la fraction soluble *B* ($t = 20°C$).

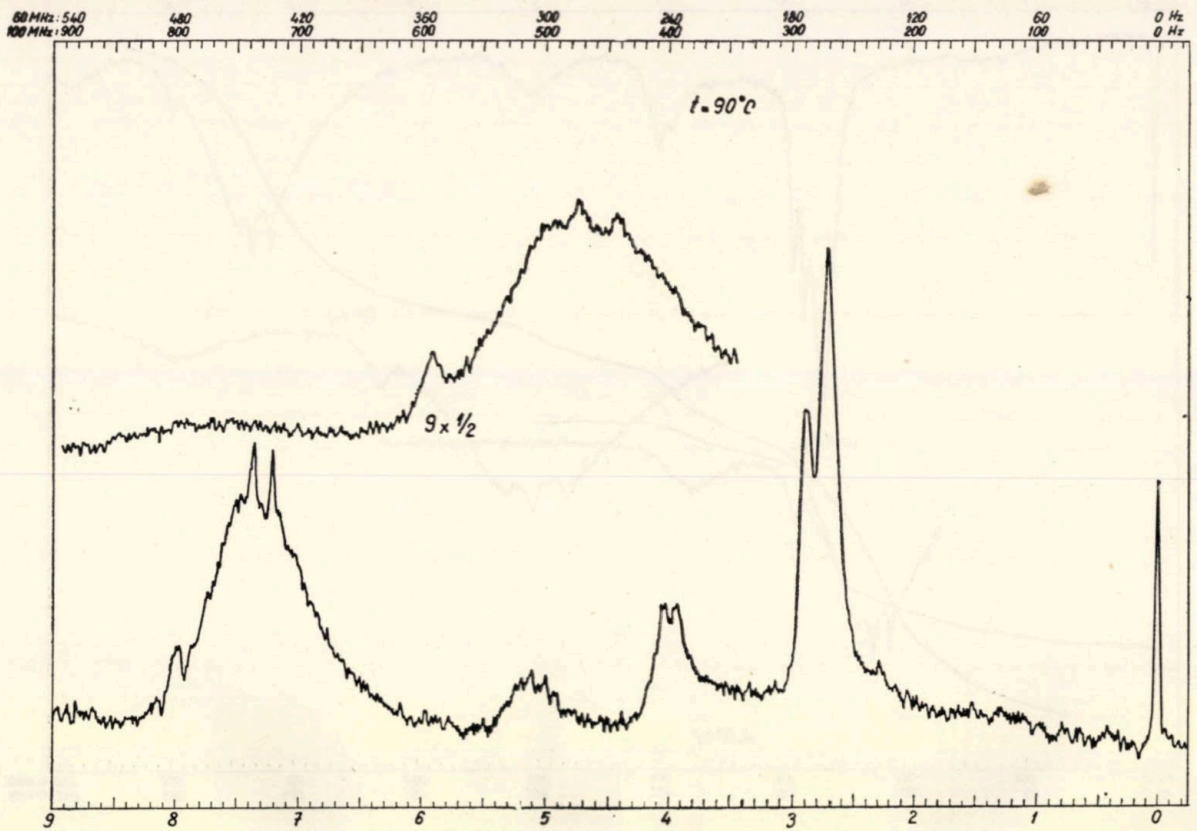


Fig. 4. — Spectre RMN de la fraction soluble *B* ($t = 90°C$).

Les expérimentations ont été effectuées sur papier chromatographique Whatman Nr. 1 par un système de solvants benzen—dioxan—$CHCl_3$ (20:10:10). Comme les produits analysés sont colorés, l'étude chromatographique est simplifiée car les réactifs utilisés pour l'identification des produits ne sont plus nécessaires. Les résultats obtenus sont présentés dans la fig. 5. Il ressort que la fraction soluble *B* sépare deux composantes à vitesses de migration différentes ($R_f=0$ et $R_f=0{,}95$). Dans les mêmes conditions la fraction soluble *A* est entierèment entrainée par le front de l'éluant mais avec un déplacement plus petit ($R_f=0{,}88$). Cette valeur s'explique si l'on tient compte que dans la fraction *A* le contenu en brome est beaucoup plus grand.

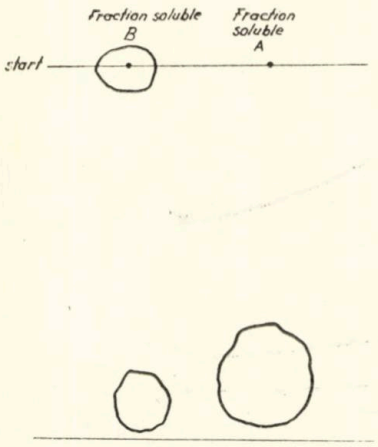


Fig. 5. — Chromatogramme des fractions solubles dans le chloroforme et l'éther éthylique. Système benzène—dioxan—chloroforme (20 : 10 : 10).

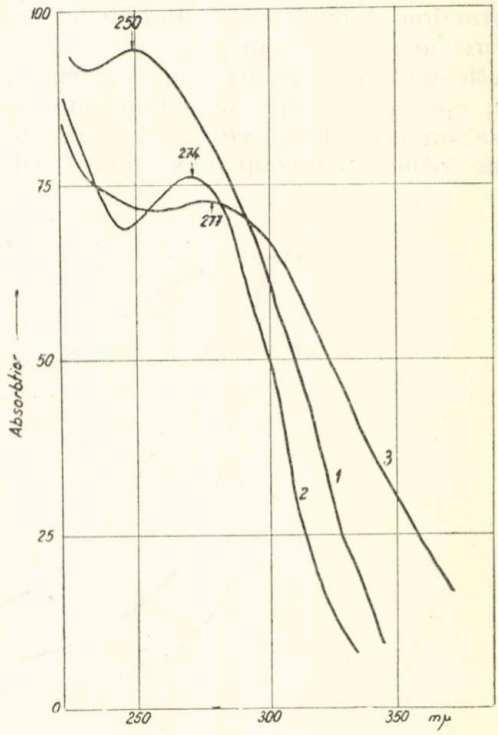


Fig. 6. — Spectres UV pour les fractions séparées par voie chromatographique : *1* — fraction *A*, *2* — fraction soluble *B* ($R_f=0{,}95$), *3* — fraction soluble *B* ($R_f=0$).

Pour les composantes séparées par voie chromatographique on a enregistré les spectres UV (fig. 6) dans le solvant dioxane, à l'aide d'un appareil de type CF-4 Optica Milano dans la bande 220...350 mμ.

La fraction soluble A met en évidence un maximum pour $\lambda=250$ mμ tandis que chez les deux composantes de la fraction B apparaissent des maximums à des longueurs d'onde très rapprochées ($\lambda=274$ mμ pour $R_f=0{,}95$ et $\lambda=277$ mμ pour $R_f=0$).

On constate toutefois le déplacement des bandes d'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes que celles du benzène non substitué ($\lambda=250$ mμ), de même que l'absence de la structure fine caractéristique à celui-ci. Les données de la littérature [8] indiquent que le déplacement de l'absorption dans le domaine des longueurs d'onde élevées est dû à la présence des groupements chromophores qui sont en conjugaison avec le noyau benzénique. En outre, il semble que la structure du produit à $R_f=0$ du chromatogramme de la fraction A diffère essentiellement de celle du composant mobile. Nombre de données qui pour le moment ne sont pas encore concluantes y attestent la présence d'un système étendu de liaisons doubles conjuguées dans la chaine aliphatique, de même qu'un degré de polymérisation plus grand ($P=5$). Le contenu en brome de cette fraction est, de même, beaucoup plus faible (25,8...31,0%).

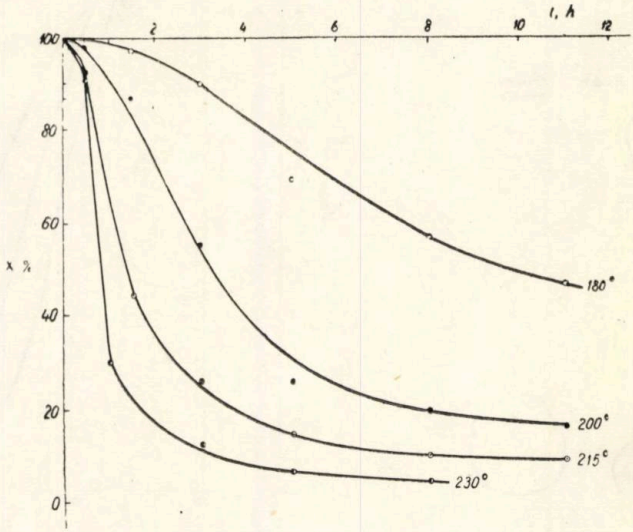


Fig. 7. — Variation en fonction du temps du contenu en fraction soluble.

Dans des recherches antérieures, en se basant sur quelques considérations d'ordre cinétique, on a démontré que la première étape — déhydrohalogénation thermique — découle très rapidement à des températures élevées, suivant une réaction du I-er ordre. La copolyméri-

sation se produit avec un comonomère généré dans une deuxième étape du système de réactions successives à savoir l'interaction entre l'acide bromhydrique, résulté par la décomposition de 1,4 bis (α, β-dibromethyl) benzène et le carbure de calcium. Cette réaction découle d'après un mecanisme complexe, suivant une réaction dont l'ordre croît de 0 à 1.

Dans le présent travail on a étudié en fonction du temps la conversion (à différentes températures) de la fraction polymère soluble (fig. 7). Selon le graphique on peut constater que pratiquement après 3 heures de réaction même à 200°C, environ 50% du polymère résulté est insoluble dans des solvants organiques, tandis qu'à 180°C et 230°C pour passer la même quantité dans un produit tridimensionnel sont nécessaires 11 heures et respectivement une heure.

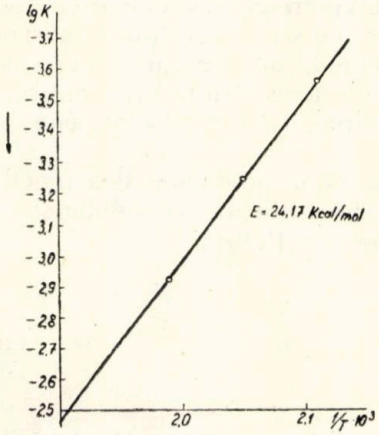
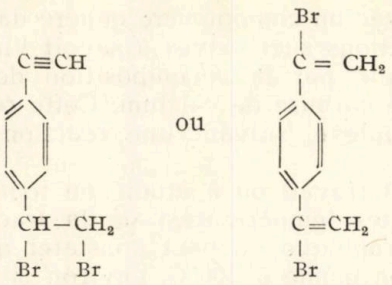


Fig. 8. — Dépendance de lg K en fonction de l'inverse de la température ($1/T$).

En supposant que le mécanisme demeure inchangé dans le temps, d'après les courbes de conversion (par la méthode différentielle) on a établi que le processus étudié découle selon une réaction d'ordre fractionnaire ($n = 1,7$).

La représentation graphique de la dépendance du logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température (fig. 8) a permis de calculer, à l'aide de la pente de la droite, l'énergie d'activation dans la réaction investiguée, dont la valeur est $E = 24,17$ kcal/mole.

En effectuant nombre d'études de structure sur les fractions oligomères solubles, on a réussi à montrer que dans le système, par suite du processus de déhydrobromuration, il résulte des composés de la forme :

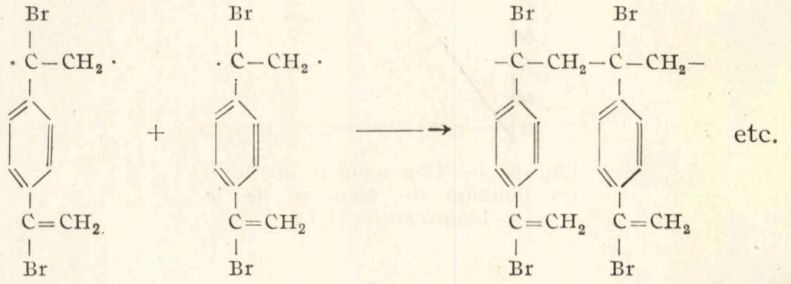


(I) (II)

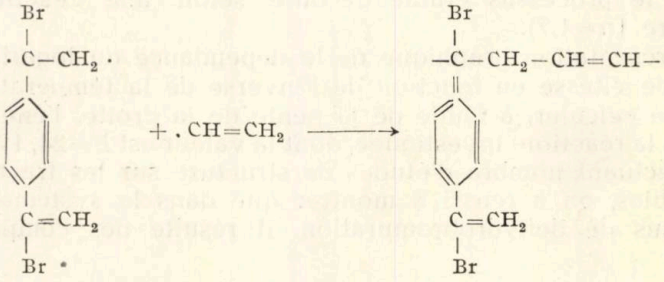
qui, dans les conditions du déroulement de la reaction, sont capables de participer à une polymérisation ou copolymérisation.

La polymérisation dans les conditions thermiques dures de la réaction découle radicalement, suivant un mécanisme d'initiation purement thermique ; les données de la littérature confirment la possibilité de la polymérisation thermique, tant de l'acétylène [9] que de ses dérivés [10], [11].

On peut supposer donc que l'une des réactions qui conduit à des polymères insolubles est celle de récombinaison des biradicaux formés à la suite de la phase d'initiation :

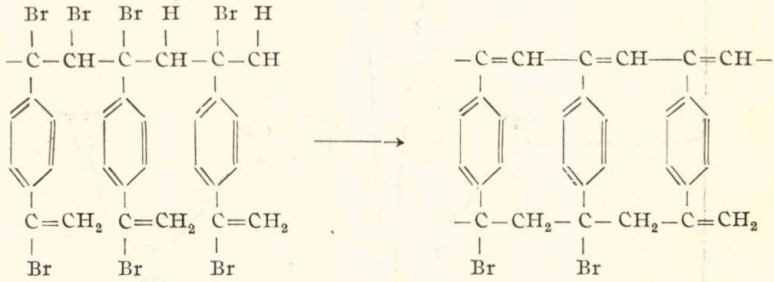


ou

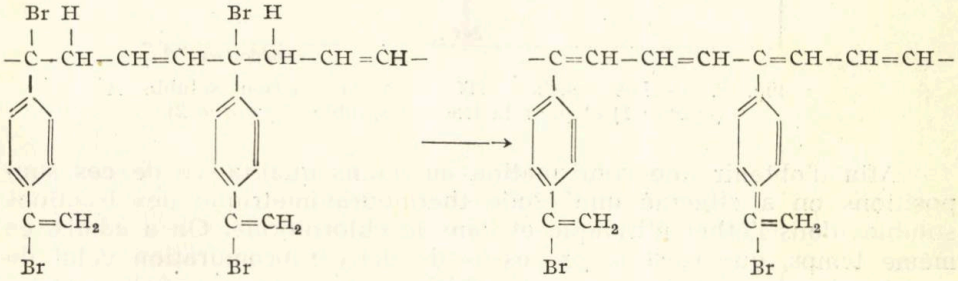


Il est bien possible que les réactions ci-dessus découlent avec la participation du monomère ayant la structure (I). Nous mentionnons aussi que les processus de récombinaison des radicaux se caractérisent par une vitesse de réaction appréciable et par une énergie d'activation faible. La valeur élevée de l'énergie d'activation permet à supposer que dans le système ont aussi lieu d'autres processus. Nous considérons qu'avec la récombinaison des radicaux se déroule, aussi, la seconde étape de déhydrohalogénation, pour obtenir finalement des polymères à liaisons doubles conjuguées, ce qui leur confère d'une part des propriétés électriques et détermine d'autre part une baisse prononcée de la solubilité. Des réactions qui conduisent à la fermeture de cycles peuvent s'y associer.

Les schémas proposés selon lesquels se produit la déhydrobromuration et la cyclisation sont de la forme :



ou



La réaction de déhydrobromuration étant, en général, en rapport avec une liaison scindée C—Br et avec une liaison C—H, nécessite une énergie d'activation assez grande (voir la valeur obtenue expérimentalement).

Compte tenu de ce que nous venons d'exposer et en considérant qu'au fur et à mesure que l'on avance dans le domaine des températures élevées le contenu en brome du polymère diminue, on peut

affirmer que la polymérisation proprement dite est accompagnée par un processus de déhydrobromuration dont le mécanisme a été présenté ci-dessus.

On peut remarquer que tant la polymérisation que la déhydrobromuration conduisent à des produits insolubles, d'une part à cause de l'augmentation de la masse moléculaire et d'autre part à cause des chaînes polymères rendues rigides par suite de l'augmentation du nombre de liaisons doubles conjuguées.

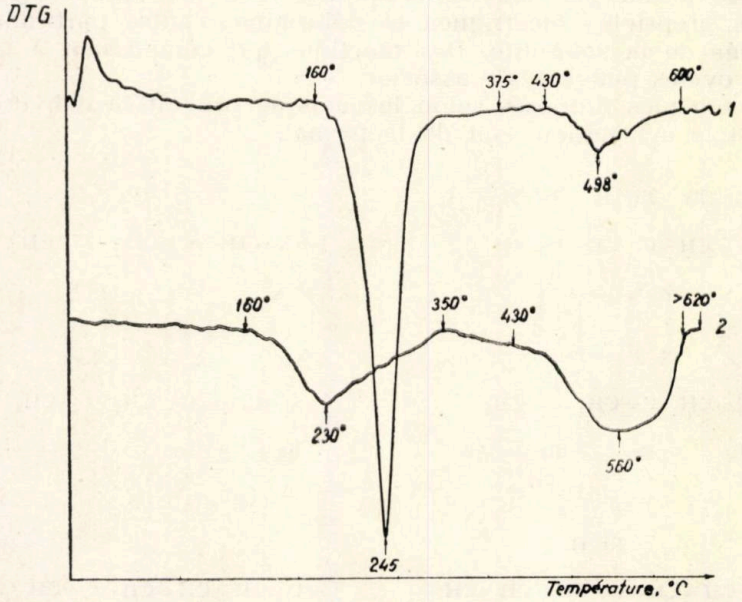


Fig. 9. — Les courbes DTG pour la fraction soluble *A* (courbe *1*) et pour la fraction soluble *B* (courbe 2).

Afin d'obtenir une confirmation au moins qualitative de ces suppositions on a effectué une étude thermogravimétrique des fractions solubles dans l'éther éthylique et dans le chloroforme. On a admis, en même temps, que c'est le processus de déhydrobromuration celui du premier degré de la décomposition thermo-oxydative, en négligeant les autres réactions qui pourraient l'accompagner.

Les enregistrements ont été effectués à l'aide d'un dérivatographe de type MOM-Budapeste, en adoptant une vitesse de chauffement de 13,4°/min et comme substance étalon l'oxyde d'aluminium. On a étudié les transformations thermo-oxydatives pour chaque fraction, dans l'intervalle de températures de 20° à 600°C [12].

La fig. 9 présente les courbes thermogravimétriques pour la fraction soluble (courbe *1*) et pour la fraction *B*, obtenue à 180°C (courbe 2).

L'étude des thermogrammes met en évidence le fait que chez la fraction *A* se déroule un premier processus d'oxydation du composé, ce qui détermine une augmentation en poids d'environ 1,2%. En continuant on peut constater l'absence du processus de fonte qui apparaissait évident dans les courbes thermogravimétriques de 1,4 bis (α, β dibrométhyl) benzène [2]. Ceci prouve que l'on a passé à une structure supérieure à celle du dérivé organique halogéné initial.

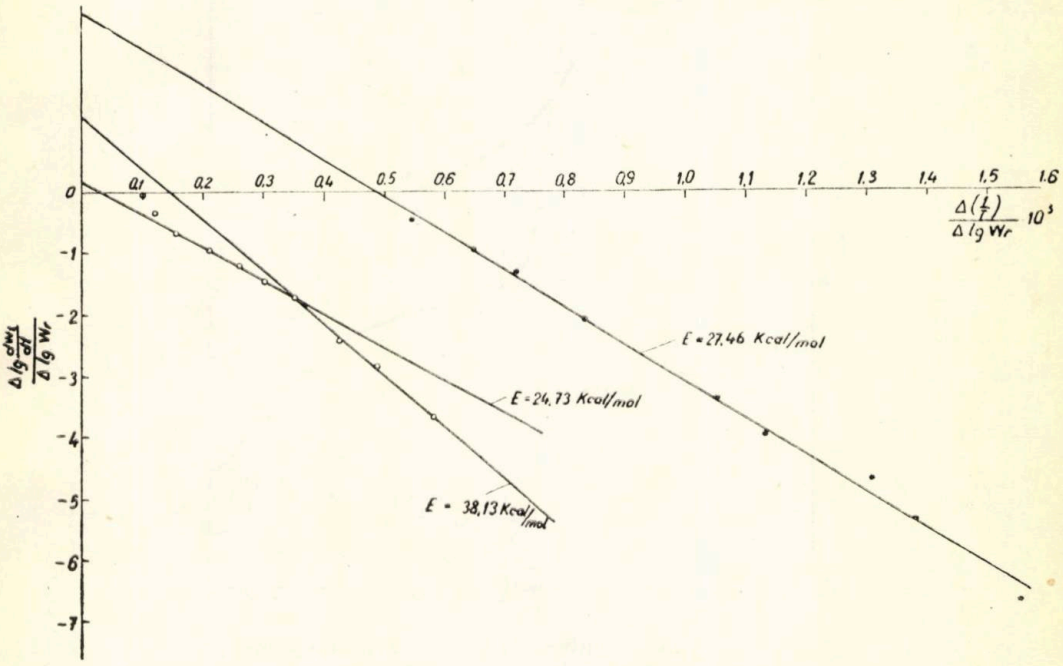


Fig. 10. — Diagrammes cinétiques pour le processus de décomposition thermo-oxydative des fractions *A* (courbe *1*) et *B* (courbe 2).

Le degré principal de dégradation thermo-oxydative est réalisé dans l'intervalle de températures 160°...375°C, avec un maximum de la vitesse de décomposition bien contouré à 245°C. Dans le cadre du même processus thermo-oxydatif on peut mettre en évidence encore un degré de dégradation dans le domaine de températures 430°...600°C, qui atteint la vitesse maximum à 498°C.

En attribuant le premier degré de décomposition au processus de déhydrobromuration suivant les courbes thermogravimétriques on a calculé l'énergie d'activation de la réaction en utilisant la méthode Freeman—Carrol [13], [14]. Pour la fraction soluble *A* la réaction de déhydrohalogénation réclame dans sa phase d'initiation une

énergie d'activation assez élevée (38,13 kcal/mol), pour que dans la phase de propagation cette énergie soit beaucoup plus petite (24,75 kcal/mol), comparable à celle trouvée dans l'étude isotherme du même processus (fig. 10).

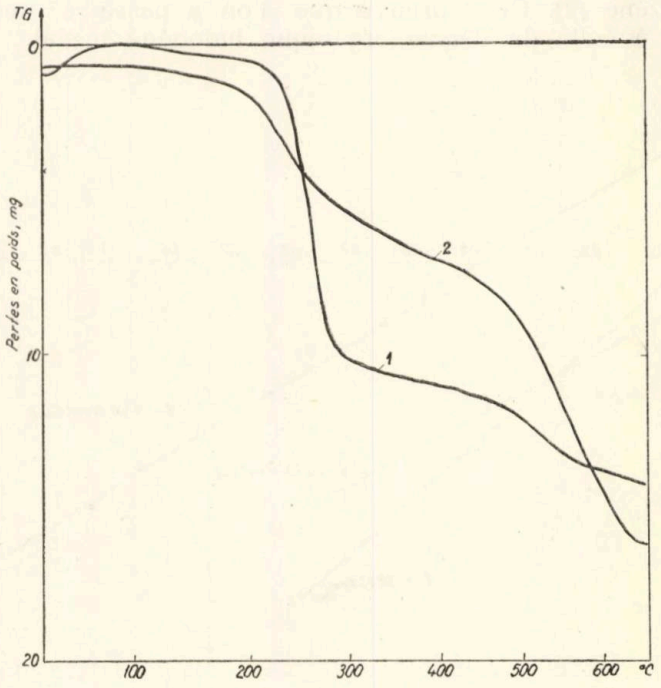


Fig. 11. — Les courbes thermogravimétriques pour l'oligomère *A* (courbe *1*) et l'oligomère *B* (courbe 2).

On doit remarquer que dans le cas de la fraction soluble *B* le premier degré de la décomposition thermo-oxydative est situé approximativement dans le même intervalle de températures (160°...350°C), le processus n'étant plus précédé par l'oxydation de l'oligomère. Ce résultat confirme la stabilité de la fraction extraite au chloroforme ainsi que la valeur élevée du degré de polymérisation dont elle dispose. D'autre part le processus de déhydrobromuration, mis en évidence par la courbe *1*, est accompagné par une perte de poids beaucoup plus grande (fig. 11, courbe *1*) que la réaction homologue de la fraction *B* (fig. 11, courbe 2).

À des températures élevées l'intervalle compris entre 430° et 600°C correspond au second degré de décomposition thermo-oxydative.

La température élevée à laquelle a lieu la décomposition des polymères conjugués prouve que ces produits sont caractérisés par une thermostabilité remarquable.

Conclusions

L'étude de la fraction soluble obtenue à la déhydrohalogen-polymérisation de 1,4 bis (α, β-dibrométhyl) benzène en présence du carbure de calcium montre que le processus de synthèse, par cette voie, des polymères conjugués, est difficile à diriger.

Les spectres RMN démontrent que la fraction soluble est un mélange de produits à structures différentes, même s'il n'y a pas une distinction essentielle dans leur poids moléculaire.

La transformation du polymère soluble en un autre insoluble a lieu tant par la voie de la polymérisation (copolymérisation) que par celle de la déhydrobromuration des chaînes macromoléculaires déjà formées. Dans les premières phases de transformation, lorsqu'on obtient dans le système la fraction soluble, la concentration de l'acétylène est réduite et, par suite, la réaction de copolymérisation est peu probable.

La méthode de chromatographie sur papier s'est avérée efficiente dans l'étude des oligomères solubles ; elle fournit, avec peu d'efforts, des informations précieuses quant à l'homogénité et la polydispersion des produits analysés.

Reçue le 22 septembre 1970

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Macromolécules naturelles et synthétiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Симионеску К., Булаковский В., Высокомолек. Соедин., **A12**, 7, (1970).
2. Simionescu Cr., Bulacovschi V., Plaste und Kautschuk, **17**, 3, 165 (1970).
3. Avram M., Mateescu Gh., *Spectroscopia în infraroșu ; aplicații în chimia organică*. Ed. Tehn., Buc. 1966.
4. Паушкин Я. М., Александрова В. А., Высокомолек. Соедин., **8**, *10*, 1969 (1966)
5. Katrizky A. R., J. Chem. Soc. , 4162 (1958).
6. Янин Б. И., Ершов В. А., *НМР-спектроскопия в органической химии*. Изд. Химия, Л., 1967.
7. Шилинг М. И., Матюхина О. С., Рогожкина Е. Д., Высокомолек. Соедин., **B10**, *9*, 1462 (1968).
8. Kortüm, Dreesen, Chem. Ber., **84**, 182 (1951).
9. Carpenter G. B., Blanchard E. R., Buselli A. J., U.S. Patent 2 765 354, oct. 1956; C. A. **51**, 6216 b (1957).
10. Берлин А. А., Блюменфельд Л. А. и сотр., Высокомолек. Соедин., **1**, 1361 (1959)
11. Берлин А. А., Черкашин М. И. и сорт., Высокомолек. Соедин., **1**, 1817 (1959).
12. Lukaszewski G. M., Laboratory Practice, **11**, 1277 (1965).
13. Freeman E. S., Carrol B., J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).
14. Anderson D. A., Freeman E. S., J. Polymer Sci., **A 54**, 253 (1961).

DEHIDROPOLIMERIZAREA 1,4 BIS (α, β-DIBROMETIL) BENZENULUI ÎN PREZENŢA CaC_2

Nota III
Fracţia solubilă

(Rezumat)

Se studiază fracţia solubilă obţinută în procesul de dehidrohalogenpolimerizare al 1,4 bis (α, β-dibrometil) benzenului cu CaC_2.

Pe baza analizelor spectrale (RMN, IR şi UV) se obţin concluzii asupra structurii acestor compuşi.

Datele cinetice permit să se propună un mecanism privitor la procesele de polimerizare şi dehidrohalogenare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 1—2, 1971
Secţia II
CHIMIE

D. C. 542.952.6; 542.951.3

ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION DES ESTERS MÉTHYLIQUES DE L'ACIDE PROPIOLIQUE AVEC LA TRIÉTILAMINE (III)

PAR

KIM TAL-HEN

ET

CRISTOFOR SIMIONESCU

Membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Nous avons étudié auparavant [1], [2] la cinétique de la polymérisation de l'esther méthylique de l'acide propiolique (EMP) avec la triéthylamine (TEA) dans une solution d'éther éthylique et de chloroforme. Dans ce qui suit on étudie la nature de l'activité catalytique de la TEA en utilisant des méthodes théoriques et expérimentales.

Les données de la littérature de spécialité n'offrent pas des explications suffisantes quant à la nature du catalyseur TEA. Il y a une seule hypothèse selon laquelle la TEA serait un catalyseur ionique du type OH^- ou NH_4^+ 131, mais on n'a pu trouver aucune preuve expérimentale qui puisse confirmer cette hypothèse.

Pour mettre en évidence la nature ionique de l'action catalytique de la TEA on a mesuré d'abord la conductibilité électrique du catalyseur et aussi celle du monomère acétylénique et ensuite on a effectué les mêmes mesures concernant la solution de la TEA dans l'EMP. Les résultats obtenus avec des électrodes de 1 cm^2, placés à une distance de 1,5 cm et en utilisant un éther méthylique séché à sodium métallique, sont présentés dans le tableau 1.

On observe que la conductibilité électrique de l'éther est pratiquement la même que celle de la solution de la TEA en éther. Par conséquent la TEA ne forme aucun ion dans la solution d'éther. Dans le cas de la solution d'EMP en éther, la conductibilité électrique a enregistré une augmentation, probablement, grâce à la conductibilité électrique élevée de l'EMP.

Tableau 1

No	Échantillons (preuves)	Résistance Ω
1	Éther pur (30 ml)	$4{,}5.10^9$
2	Éther (30 ml) + TEA (1 ml)	$5{,}8.10^9$
3	Éther (30 ml) + EMP (5 ml)	$1{,}9.10^8$
4	Éther (30 ml) + TEA (1 ml) + EMP (5 ml)	$7{,}0.10^9$

Quant au mélange de TEA et d'EMP en solution d'éther on peut observer que la résistance a diminué par 100 fois, dû aux complexes générateurs des ions obtenus à la suite de l'interaction entre l'EMP et la TEA.

Nos données expérimentelles prouvent la nature ionique du catalyseur TEA, dans le processus de polymérisation de l'EMP.

Il fallait se demander pourquoi la TEA représente un catalyseur très actif pour la polymérisation de l'EMP, mais pas aussi pour celle du méthacrylate. La réponse en est que l'EMP a une triple liaison, tandis que le méthacrylate a une double liaison.

À propos de ce problème on a effectué les calculs LCAO-MO pour le méthacrylate et pour l'EMP. On a, d'abord, choisi α et β pour le méthacrylate en introduisant pour les atomes noncarboniques les valeurs [4] :

$$\alpha_x = \alpha_0 + \delta_x \beta, \quad \beta_x = P_{cx} \beta, \tag{1}$$

où α est l'intégrale coulombienne de l'atome de carbone dans la liaison C=C, et β — l'intégrale d'échange de la liaison C=C.

Dans les calculs qui suivent nous avons négligé la modification des valeurs de α et β pour les atomes de carbone qui se trouvent près de l'hétéro-atome.

Pour l'atome de carbone de C=C on a modifié la valeur de $\alpha_{\overset{|}{\underset{O}{C=O}}}$ parce que cet atome est lié à deux atomes d'oxigène. On a pris $\delta_0 = 2$ [5], $P_{C=O} = 1{,}4$ [5], c'est-à-dire :

$$\alpha_0 = \alpha + 2\beta, \quad \beta_{C=O} = 1{,}4\,\beta. \tag{2}$$

Pour le choix de $\alpha_{\overset{|}{\underset{O}{C=O}}}$ on a tenu compte que dans la liaison C=O, δ_0 est 0,2 [5] tandis que dans la liaison C—O, δ_0 a une valeur de 0,32. Donc :

(3) $$\alpha_{*} = \alpha + 0{,}5\,\beta.$$

C=O
|
O

Après avoir résolu l'équation séculière on a trouvé les valeurs d'energie E_i et les coefficients AO correspondants, qui sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2

E	C_1	C_2	C_3	C_4
$E_1 = +2{,}9488$	$-0{,}0711$	$-0{,}2096$	$-0{,}5471$	$-0{,}8073$
$E_2 = +1{,}1768$	$-0{,}5811$	$-0{,}6838$	$-0{,}2236$	$-0{,}3803$
$E_3 = -0{,}1931$	$+0{,}6535$	$-0{,}1262$	$-0{,}6291$	$+0{,}4016$
$E_4 = -1{,}4325$	$-0{,}4796$	$+0{,}6874$	$-0{,}5049$	$-0{,}2059$

L'énergie totale des électrons $-\pi$ en état fondamental est :

(4) $$E_\pi = 2(E_1 + E_2) = 4\alpha + 8{,}2512\,\beta.$$

La densité électronique a les valeurs :

$$q_1 = 0{,}6859,\ q_2 = 1{,}0230,\ q_3 = 0{,}6986,\ q_4 = 1{,}5926 \quad \text{et} \quad \sum q_i = 4{,}0.$$

Cela montre que le méthacrylate a 4 électrons $-\pi$, ce qui prouve la justesse de nos calculs. L'ordre de la liaison est :

$$P_{12} = 0{,}8246,\ P_{23} = 0{,}5352,\ P_{34} = 0{,}7134.$$

Conformément à l'équation :

(5) $$E_x = \sum_r q_r\,\alpha_r + 2\sum_{rs} P_{rs}\,\beta_{rs},$$

qui permet à déterminer l'énergie totale des électrons $-\pi$ en état fondamental, on peut calculer E_x à savoir :

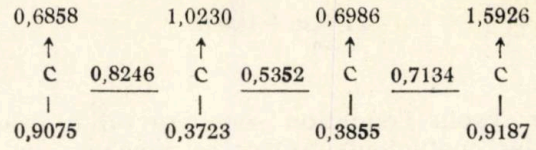
$$E_x = 4\alpha + 8{,}5217\,\beta.$$

Cette valeur est la même que celle trouvée à l'aide de la relation (4), ce qui prouve également la justesse du calcul effectué.

La valence libre est :

$$F_1 = 0{,}9075,\ F_2 = 0{,}3725,\ F_3 = 0{,}3835,\ F_4 = 0{,}9187.$$

On peut représenter le diagramme moléculaire :



où → indique la densité électronique, — indique la valence libre et les chiffres entre les atomes représentent l'ordre de la liaison.

Nous avons aussi effectué le calcul LCAO-MO pour l'EMP. Le problème le plus important est celui du choix convenable de β et α pour les dérivés acétiléniques.

On sait bien que la distance entre les atomes du carbone dans la liaison $C \equiv C$ (1,20 Å — dans l'acétylène) est plus petite que celle entre les atomes dans la liaison $C=C$ (1,33 Å — dans l'éthylène). C'est pourquoi la valeur de $\beta_{C\equiv C}$ doit être plus élevée que celle de $\beta_{C=C}$. En même temps dans la triple liaison il y a une répulsion des électrons — π, qui ne s'unissent pas entre eux, ce qui détermine la diminution de $\beta_{C\equiv C}$. Mais, en réalité, $\beta_{C\equiv C} > \beta_{C=C}$. La littérature de spécialité donne la relation $\beta_{C\equiv C} = 1{,}4\,\beta_{C=C}$ (entre β pour l'acétyylène, respectivement pour l'éthylène) [6].

Nous avons utilisé la même relation, dans le cas de l'EMP et du méthacrylate. La littérature donne aussi pour α la valeur $\alpha_{C\equiv} = -9{,}2$ eV (en acéthylène) et $\alpha_{C=} = -8{,}4$ eV (en éthylène) [6]. C'est pourquoi nous avons choisi la relation $\alpha_{C\equiv C} = \alpha_{C=C} + 0{,}4\,\beta$ en admettant pour α_0, $\alpha_{\overset{|}{\underset{O}{C=C}}}$ et $\beta_{C=O}$ les mêmes valeurs que dans le cas du méthacrylate.

Le tableau 3 représente les valeurs propres E_i et les coefficients AO pour l'EMP.

Tableau 3

E	C_1	C_2	C_3	C_4
$E_1 = d+3{,}0004$	$-0{,}1596$	$-0{,}2965$	$-0{,}5474$	$-0{,}7661$
$E_2 = d+1{,}8378$	$+0{,}6329$	$-0{,}6499$	$+0{,}0484$	$-0{,}4180$
$E_3 = -0{,}1185$	$+0{,}5561$	$-0{,}2020$	$-0{,}6718$	$+0{,}4439$
$E_4 = -1{,}4197$	$-0{,}5145$	$+0{,}5588$	$-0{,}4967$	$+0{,}2023$

L'énergie totale des électrons — π est :

$$E_\pi = 4\alpha + 9{,}6764\,\beta. \tag{6}$$

La densité électronique en résulte :

$$q_1 = 0{,}8522,\quad q_2 = 1{,}0206,\quad q_3 = 0{,}6040,\quad q_4 = 1{,}5232,\quad \sum q_r = 4{,}0000,$$

tandis que l'ordre de la liaison a les valeurs :

$$P_{12} = 0{,}9176,\ P_{23} = 0{,}3876,\ P_{34} = 0{,}7984.$$

À l'aide de la rélation (5) on a calculé l'énergie totale des électrons

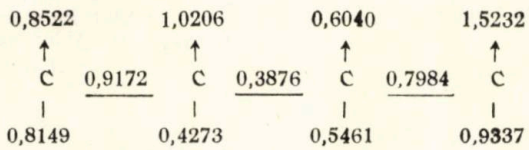
$$E_x = 4\alpha + 9{,}6763\beta.$$

Cette valeur coïncide parfaitement avec celle calculée à l'aide de la relation (6), ce qui prouve que le calcul a été correctement effectué.

La valence libre est :

$$F_1 = 0{,}8149,\ F_2 = 0{,}4273,\ F_3 = 0{,}5461,\ F_4 = 0{,}9373$$

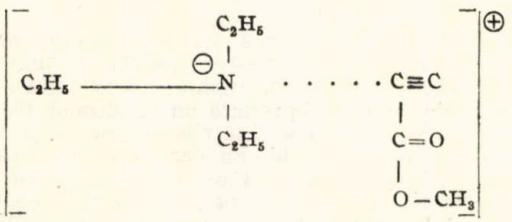
Le diagramme moléculaire de EMP est le suivant :



Nous allons essayer d'expliquer pourquoi le TEA est catalyseur pour la polymérisation de l'EMP et pourquoi elle est inactive pour la polymérisation du méthacrylate.

On peut observer dans les diagrammes moléculaires que la densité électronique du carbone 1 de l'EMP (0,8522) est plus élevée que celle du méthacrylate (0,6856). Cette observation montre que la triple liaison est plus électrophile que la double liaison.

D'autre part, l'affinité électronique de l'azote 3,15 (selon la définition de Pauling) est plus forte que celle du carbon 2,50 (selon la même definition). C'est pourquoi que par le transfert d'un électron — π de l'EMP au TEA se forme une liaison entre l'azote et l'atome de carbone 1. Ce liaison se produit plus probablement dans l'EMP que dans le méthacrylate, à savoir :



Entre l'atome d'azote de la TEA et l'atome de carbone 2 de l'EMP la liaison ne peut pas se former à cause des entraves stériques. Les résultats obtenus confirment l'hypothèse suivant laquelle NH_4^+ de la TEA

détermine la polymérisation [3], c'est-à-dire que le catalyseur est de type cationique. Certainement, le mécanisme proposé pour la catalyse est encore sujet à discuter.

Ainsi qu'il ressort des travaux [1], [2], le TEA est un catalyseur très actif pour la polymérisation de certains derivés acétyléniques. Pour clarifier l'action de ce catalyseur on a étudié la cinétique de la polymérisation. Les résultats obtenus ont montré que l'énergie d'activation de cette réaction catalytique est très réduite, ayant une valeur plus basse que celle de la polymérisation des dérivés viniliques avec des catalyseurs Ziegler-Natta.

Une des qualités majeures du catalyseur TEA — sa sélectivité — a été mise en évidence en effectuant le calcul LCAO-MO sur l'EMP et sur le méthacrylate.

Reçue le 11 décembre 1969

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Macromolécules naturelles et synthétiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Simionescu Cr., Kim Tal-Hen, Revue Roumaine de Chimie, (sous presse).
2. Simionescu Cr., Kim Tal-Hen, Bul. Inst. polit. Iași, s. II, **XVI (XX)**, *3—4*, (1970)
3. Macnylty B. T., Polymer, **7**, 275 (1967).
4. Streitwizer J. R., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry*. New York, **1961**.
5. Higasi K., *Quantum Organic Chemistry*. New York, 1965.
6. Яхимович Р. И. и сотр., ДАН СССР, **162**, 388 (1966).

STUDIUL POLIMERIZĂRII ESTERILOR METILICI AI ACIDULUI PROPIOLIC CU TRIETILAMINĂ (III)

(Rezumat)

Se efectuează un studiu în vederea stabilirii naturii activității catalizatorului trietilamină (TEA) în procesul polimerizării esterului metilic al acidului propiolic (EMP). Pe calea măsurătorilor de conductibilitate se apreciază că mecanismul este ionic. Pentru a explica de ce TEA reprezintă un catalizator foarte activ pentru polimerizarea EMP dar nu și pentru cea a metacrilatului de metil, s-au efectuat calculele LCAO-MO la cei doi monomeri, calcul din care a rezultat că legătura triplă este mai electrofilă decît legătura dublă, ceea ce atestă comportarea diferită a TEA în cele două cazuri menționate. Pe de altă parte, formarea legăturii între atomul de azot din TEA și atomul de carbon 1 din molecula monomerului este mai probabilă pentru EMP decît pentru metacrilat.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

TOMUL XVII (XXI)

Fasc. 3–4

SECŢIA II CHIMIE

1971

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU, prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar), conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU, acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE

Prof. em. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. ing. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
Ing. ANETA BRAIER (redactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XVII (XXI), fasc. 3—4 1971

Secţia II

CHIMIE

SUMAR

Pag.

IANCU HÎNCU şi TIBERIU GOLGOŢIU, Contribuţii la studiul reacţiilor în fază solidă a sistemelor CuS—NH_4NO_3—NaCl (I) (rom., rez. engl.) 1

I. ROŞCA, Polimeri de coordinaţie ai Mn(II) cu acizii dialchilfosfinici, difenilfosfinici şi acizii tio corespunzători (rom., rez. rusă) 13

JULIETA LINDE, ANGELA LUCA şi MARIA APOSTOLESCU, Formarea chelatului între taliul trivalent şi sarea de sodiu a acidului 2 benzen-azo-1 hidroxi-8 amino-naftalin-3,6 disulfonic (franc., rez. rom.) 27

IANCU HÎNCU, Asupra sistemului oxidant-reducător sulfură de metal greu (Cu, Zn, Pb) — azotat de amoniu (rom., rez. engl.) . 35

C. CALISTRU, I. CURIEVICI şi CORNELIA LEONTE, Obţinerea concomitentă a sulfatului de sodiu şi a clorurii de amoniu (I) (rom., rez. franc.) 49

I. BALASANIAN, TRAIAN GIOSAN şi ŞT. IVĂŞCAN, Cîteva aspecte privind utilizarea relaţiilor de aproximare şi de interpolare prin polinoame, obţinute cu determinantul Vandermonde (franc., rez. rom.) 55

C. CALISTRU, I. GRIGORIU, CAROLINA HAGIU, I. BALASANIAN şi HRISTODORUS ANASTASE, Modelarea procesului de ardere a concentratelor de molibden (rom., rez. franc.) . 61

ST. IVĂŞCAN, Contribuţii la coroziunea fierului în soluţii neutre şi slab alcaline care conţin oxigen (germ., rez. rom.) . . 71

CRISTOFOR I. SIMIONESCU şi KIM TAL-HEN, Mecanismul de conductivitate în semiconductorii organici prin efectul tunel (franc., rez. rom.) 77

Pag.

S. I. TRAHTENBERG, R. N. KOROSTÎLEVA şi R. V. VIZGHERT (U.R.S.S.), Influenţa naturii chimice a monomerului asupra desfăşurării copolimerizării grefate a poliacrilamidei în mediu apos (rusă, rez. rom.) 81

MARIA TUTOVEANU, EUGENIA COMĂNIŢĂ şi ANCA ANDREI, Derivaţi ai hidrazidelor acizilor fenoxiacetici şi produşi de ciclizare (franc., rez. rom.) 89

CORNELIU ONISCU, CAMELIA GOREA, ECATERINA MERICĂ şi GH. BOTEZ, Derivaţi monoetanolaminosulfonil-, dietanolamino sulfonil- şi morfolinosulfonil-fenoxiacetici (rom., rez. engl.) 101

GH. CHIRIŢĂ, AURORA CIOBANU şi MARIA MANCIU, Studii privind ameliorarea calităţii extractului de lemn de stejar (franc., rez. engl.) 115

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XVII (XXI), Fasc. 3—4 1971

Section II

CHEMISTRY

CONTENTS

Pag.

IANCU HÎNCU and TIBERIU GOLGOŢIU, Contributions to the Study of Reactions in the Solid State of System Cu—NH_4NO_3; CuS—NH_4NO_3—NaCl (I) (Romanian, English summary) . 1

I. ROŞCA, Polymères de coordination du Mn(II) avec les acides dialchylphosphiniques, diphénilphosphiniques et acides tio correspondants (Romanian, Russian summary) 13

JULIETA LINDE, ANGELA LUCA et MARIA APOSTOLESCU, Formation de chélate entre le thallium trivalent et 2 benzen-azo-1 hydroxi-8 amino-naphtalin-3,6 disulfonate de sodium (French, Romanian summary) 27

IANCU HÎNCU, On the System Leavy Metal Sulphide (Cu, Zn, Pb) — Ammonium Nitrate (Romanian, English summary) . . 35

C. CALISTRU, I. CURIEVICI et CORNELIA LEONTE, Méthode de fabrication concomitante du natrium sulphate et d'ammonium chloride (I) (Romanian, French summary) 49

I. BALASANIAN, TRAIAN GIOSAN et ŞT. IVĂŞCAN, Quelques aspects concernant l'emploi des relations d'approximation et d'interpolation par des polynômes obtenus à l'aide du déterminant Vandermonde (French, Romanian summary) . 55

C. CALISTRU, I. GRIGORIU, CAROLINA HAGIU, I. BALASANIAN et HRISTODORUS ANASTASE, Modélage du processus d'oxydation du molybdénite (Romanian, French summary) 61

ŞT. IVĂŞCAN, Beitrag zur Korrosion des Eisens in Sauerstoffhaltigen neutralen bis alkalischen Lösungen (German, Romanian summary) 71

Pag.

CRISTOFOR I. SIMIONESCU et KIM TAL-HEN, Le mécanisme de la conductivité dans les semiconducteurs organiques par l'effet du tunnel (French, Romanian summary) . . . 77

S. I. TRAKHTENBERG, R. N. KOROSTYLÉVA et R. V. VIZGUERT (U.R.S.S.), Influence de la nature chimique du monomère sur le déroulement de la copolymérisation greffée de la polyacrilamide en milieu aqueux (Russian, Romanian summary) 81

MARIA TUTOVEANU, EUGENIA COMĂNIȚĂ et ANCA ANDREI, Dérivés des hydrazides des acides phénoxyacétiques et les produits de cyclisation (French, Romanian summary) . . 89

CORNELIU ONISCU, CAMELIA GOREA, ECATERINA MERICĂ and GH. BOTEZ, Monoethanolaminosulphonyl-, Diethanolaminosulphonyl- and Morpholinosulphonyl-Phenoxiacetic Derivatives (Romanian, English summary) 101

GH. CHIRIȚĂ, AURORA CIOBANU et MARIA MANCIU, Études concernant l'amélioration de la qualité de l'extrait de bois de chêne (French, Romanian summary) 115

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secţia II
CHIMIE

C.Z.541.123.2

CONTRIBUŢII LA STUDIUL REACŢIILOR ÎN FAZA SOLIDĂ A SISTEMELOR CuS—NH_4NO_3 şi CuS—NH_4NO_3—NaCl (I) *)

DE

IANCU HÎNCU şi TIBERIU GOLGOŢIU

1. Introducere

Într-o lucrare anterioară am studiat reacţiile care pot avea loc între sulfurile metalelor grele (Cu, Zn, Pb) şi azotatul de amoniu precum şi reacţiile ce pot avea loc în cazul amestecurilor de sulfuri cu azotat de amoniu şi clorură de sodiu. S-au determinat, cu această ocazie, entalpiile libere standard de reacţie precum şi ordinul de reacţie x şi energia de activare E [1]...[3].

În lucrarea de faţă ne-am propus să determinăm cu precizie, temperatura la care au loc transformările pe care le suferă amestecurile de mai sus la încălzire, precum şi compuşii chimici care apar în urma acestor transformări. Pentru aceasta s-a executat analiza termică diferenţială (ATD) a acestor amestecuri luînd în lucru circa 0,1 g substanţă. Ca substanţă de referinţă s-a ales Al_2O_3 calcinat peste 1 250°C. Temperatura de transformare a fost înregistrată pe un potenţiometru electronic Meci-Paris, utilizîndu-se termocuple Pt-Pt.Rh 10% etalonate.

2. Cinetica transformărilor chimice ale amestecurilor CuS—NH_4NO_3 şi a amestecurilor CuS—NH_4NO_3—NaCl

Cinetica acestor procese a fost urmărită prin ATD. Din studiul curbelor obţinute (fig. 1) se observă că transformarea are loc în două etape şi anume, la 160°C se produce o transformare endotermă iar la 330°C o transformare exotermă. În timpul reacţiilor endoterme se observă o

*) Prezentată la sesiunea ştiinţifică a Universităţii „Al. I. Cuza" din Iaşi, 26—31 octombrie 1970.

degajare abundentă de gaz, cînd are loc şi o transformare a sulfurii în alţi produşi. Inflexiunea din domeniul exoterm se datoreşte transformărilor pe care le suferă diferiţii compuşi de cupru formaţi în urma oxidării CuS.

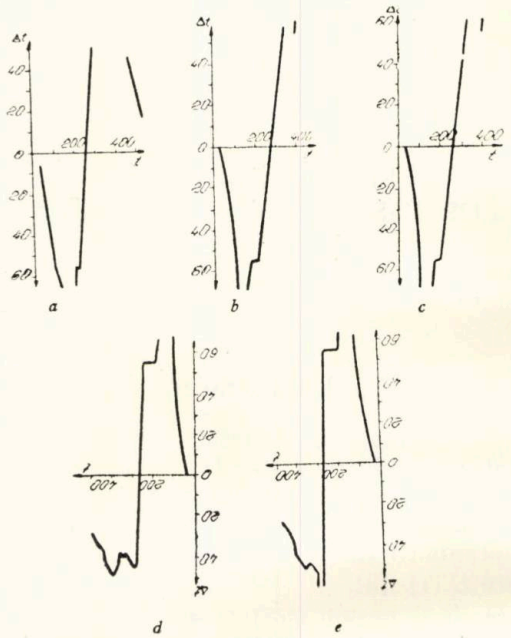


Fig. 1. — Termogramele amestecurilor CuS—NH_4NO_3 : *a* — 1 mol CuS + 1 mol NH_4NO_3, *b* — 1 mol CuS + 1,5 moli NH_4NO_3, *c* — 1 mol CuS + 2 moli NH_4NO_3, *d* — 1 mol CuS + 2,5 moli NH_4NO_3, *e* — 1 mol CuS + + 3 moli NH_4NO_3.

Luînd în considerare cele precizate anterior în legătură cu acţiunea catalizantă a ionului clor asupra descompunerii azotatului de amoniu, s-a trecut la executarea ATD a amestecului CuS — NH_4NO_3 — NaCl (fig. 2).

Termogramele au arătat existenţa unui pic endoterm în jurul temperaturii de 135°C şi a unui pic exoterm în jurul temperaturii de 210°C.

În continuare, în vederea determinării compuşilor formaţi, s-a trecut la analiza chimică a produşilor solizi rezultaţi din reacţie, pentru fiecare treaptă de temperatură. Pentru analiza acestor produşi s-au utilizat lucrările lui C r i ş a n [4] care indică modul de determinare cantitativă a fiecărui produs, în cazul prezenţei concomitente a Cu, Cu_2O, CuO şi CuS, la care noi am adăugat iniţial spălarea cu apă a produşilor

rezultați din reacție, pentru determinarea cantitativă a sărurilor solubile eventual formate ($CuSO_4$, $CuCl_2$). Rezultatele analizelor sînt date în tabelele 1 și 2 — pentru amestecurile CuS — NH_4NO_3 și în tabelele 3 și 4 — pentru amestecurile CuS — NH_4NO_3 — NaCl.

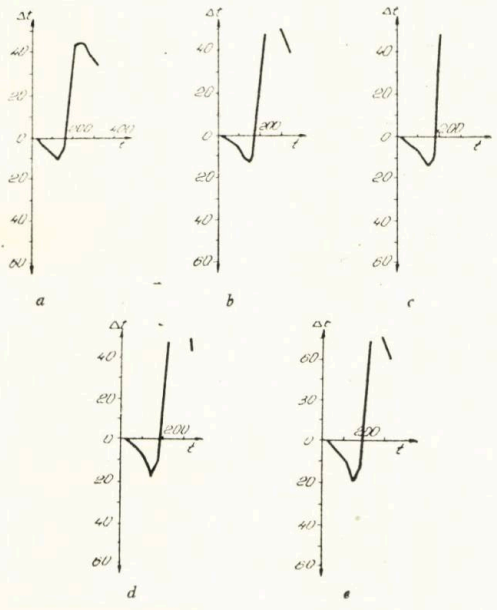


Fig. 2. — Termogramele amestecurilor CuS — NH_4NO_3 — NaCl : *a* — 1 mol CuS + 1 mol NH_4NO_3 + 1 mol NaCl, *b* — 1 mol CuS + 1,5 moli NH_4NO_3 + 1,5 moli NaCl, *c* — 1 mol CuS + 2 moli NH_4NO_3 + 2 moli NaCl, *d* — 1 mol CuS + 2,5 moli NH_4NO_3 + 2,5 moli NaCl, *e* — 1 mol CuS+3 moli NH_4NO_3+ + 3 moli NaCl.

Cu ajutorul datelor din tabele s-au construit graficele care indică cinetica formării diferiților produși. Astfel, în fig. 3 este arătat modul în care a variat, procentual, conținutul de cupru din substanțele solubile, atît pentru amestecurile CuS — NH_4NO_3 cît și pentru amestecurile CuS — NH_4NO_3 — NaCl.

Din analiza tabelului, ca de altfel și a graficului construit, rezultă că cea mai mare cantitate de Cu din solubile se obține în cazul amestecului binar aflat în raportul 1 : 1, încălzit la 330°C, fiind de 78,88%. Cea mai mică cantitate de Cu din solubile se obține în cazul amestecului ternar, respectiv 71,70%, pentru raportul 1 : 2,5 : 2,5 încălzit la 210°C.

Tabelul 1

Transformările sulfurii de cupru în amestec cu azotat de amoniu la 160°C

Nr. probă	Cu S moli	NH_4NO_3 moli	Solubile %	Insolubile %	Cu_2O		CuO		Cu		CuS	
					cantitate g	%	cantitate g	%	cantitate g	%	cantitate g	%
1	1	1	63,08	36,92	0,0427	17,08	0,0035	1,40	0,0161	6,04	0,0300	12,00
2	1	1,5	66,00	34,00	0,0410	21,04	0,0052	2,08	0,0125	5,00	0,0197	5,88
3	1	2	75,68	24,32	0,0551	22,04	0,0019	0,76	0,0016	0,64	0,0022	0,88
4	1	2,5	74,96	25,04	0,0561	22,44	0,0012	0,48	0,0017	0,68	0,9036	1,44
5	1	3	75,04	24,96	0,0581	23,24	0,0017	0,68	0,001	0,44	0,0015	0,60

Tabelul 2

Transformările sulfurii de cupru în amestec cu azotat de amoniu la 330°C

Nr. probă	Cu S moli	NH_4NO_3 moli	Solubile %	Insolubile %	Cu_2O		CuO		Cu		CuS	
					cantitate g	%	cantitate g	%	cantitate g	%	cantitate g	%
1	1	1	78,88	21,12	0,0442	17,72	0,0072	3,12	urme	—	urme	—
2	1	1,5	76,32	23,68	0,0565	20,60	0,0027	3,08	urme	—	urme	—
3	1	2	71,76	28,24	0,0627	25,08	0,0088	3,62	urme	—	urme	—
4	1	2,5	70,00	30,00	0,0674	26,96	0,0049	1,96	urme	—	urme	—
5	1	3	73,60	26,40	0,0745	25,80	0,0013	0,52	urme	—	urme	—

Tabelul 3

Transformările sulfurii de cupru în amestec cu azotat de amoniu și clorură de sodiu la 135°C
(valorile sînt exprimate în cupru metalic)

Nr. probei	CuS moli	NH_4NO_3 moli	NaCl moli	Solubile %	Insolubile %	Cu_2O		CuO		Cu		CuS	
						cantitate g	%	cantitate g	%	cantitate g	%	cantitate g	%
1	1	1	1	59,32	40,68	0,0630	35,16	—	—	0,0079	3,16	0,0059	2,36
2	1	1,5	1,5	62,60	37,40	0,0649	36,20	—	—	0,0006	0,24	0,0024	0,96
3	1	2	2	63,84	36,12	0,0624	34,80	—	—	0,0013	0,52	0,0021	0,84
4	1	2,5	2,5	66,08	33,92	0,0601	33,52	—	—	0,0030	0,12	0,0057	0,28
5	1	3	3	55,60	44,20	0,0784	43,76	—	—	—	—	0,0011	0,44

Tabelul 4

Transformările sulfurii de cupru în amestec cu azotat de amoniu și clorură de sodiu la 210°C
(valorile sînt exprimate în cupru metalic)

Nr. probei	CuS moli	NH_4NO_3 moli	NaCl moli	Solubile %	Insolubile %	Cu_2O		CuO		Cu		CuS	
						cantitate g	%	cantitate g	%	cantitate g	%	cantitate g	%
1	1	1	1	57,08	42,92	0,0736	41,08	0,0033	1,84	—	—	—	—
2	1	1,5	1,5	62,00	38,00	0,0663	37,00	0,0020	1,00	—	—	—	—
3	1	2	2	71,24	28,76	0,0507	28,32	0,0011	0,44	—	—	—	—
4	1	2,5	2,5	71,76	26,72	0,0479	26,72	—	—	—	—	—	—
5	1	3	3	74,69	25,32	0,0454	25,32	—	—	—	—	—	—

În fig. 4 este reprezentată cinetica formării Cu_2O.

Din studiul graficului se observă că se formează aproximativ aceeași cantitate de Cu_2O, atît în cazul încălzirii la 160°C cît și la încălzirea

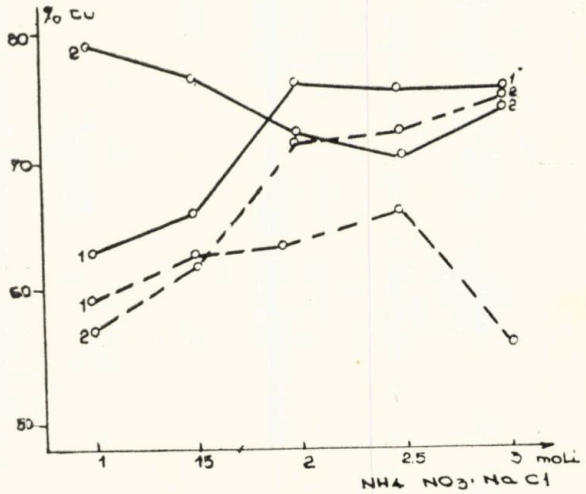


Fig. 3. — Variația procentuală a conținutului de Cu din solubile, funcție de temperatură, azotat de amoniu și clorură de sodiu.

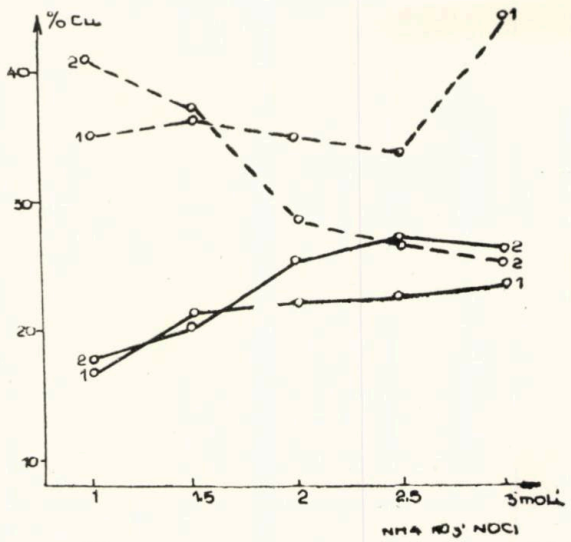


Fig. 4. — Variația procentuală a conținutului de Cu din Cu_2O, funcție de temperatură, azotat de amoniu și clorură de sodiu.

la 330°C. Aceste valori ating un maxim de 25,29%, respectiv 25,70% pentru amestecul binar 1 : 3. În cazul amestecului ternar, valoarea maximă se obține la 135°C, fiind de 43,76% pentru raportul molar de 1 : 3 : 3.

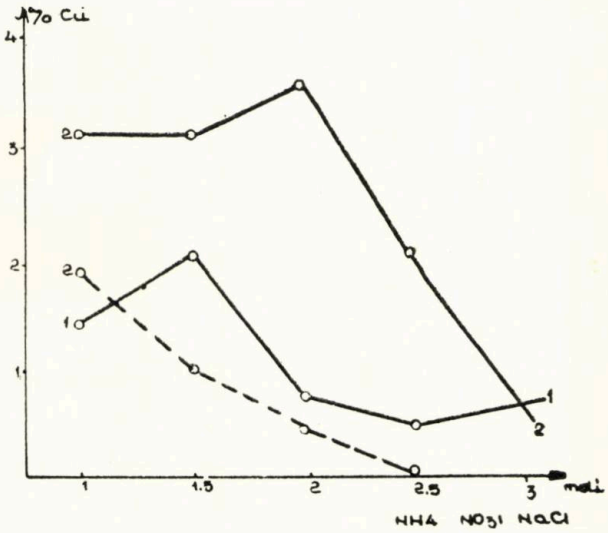


Fig. 5. — Variația procentuală a conținutului de Cu din CuO, funcție de temperatură, azotat de amoniu și clorură de sodiu.

În continuare, în fig. 5 se prezintă cinetica formării CuO. Formarea acestui compus este legată de cantitatea de azotat de amoniu și clorură de sodiu din amestec deoarece, o dată cu creșterea cantității acestor substanțe adăugate la CuS, scade și conținutul în CuO format, cu dispariție totală în unele cazuri. Cea mai mare cantitate se formează în cazul amestecului binar 1 : 1,5 moli, la 330°C, și este de 2,08%. În cazul amestecului ternar. la 135°C, acest compus nu se formează.

În fig. 6 este reprezentată cinetica formării Cu metalic.

Formarea cuprului metalic este legată de temperatură deoarece atît în cazul amestecului binar cît și al celui ternar, nu se mai formează Cu metalic la încălzirea la 330°C, respectiv 210°C. Pe de altă parte se constată că formarea Cu metalic scade în cazul încălzirii la 160°C, respectiv 135°C, odată cu creșterea cantității de NH_4NO_3 și respectiv NH_4NO_3 + NaCl.

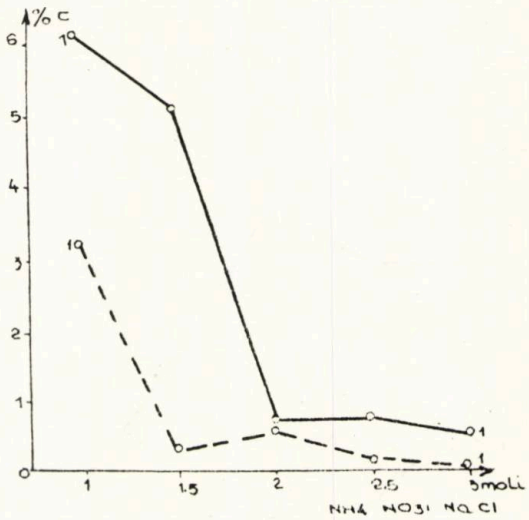


Fig. 6. — Variația procentuală a conținutului de Cu metalic, funcție de temperatură, azotat de amoniu și clorură de sodiu.

3. Analiza röntgenografică

Cercetările pe cale chimică au dovedit că sulfura de cupru, în urma tratamentelor la care a fost supusă, se transformă într-o serie de componenți, după cum denotă rezultatele consemnate în tabelele 1...4.

Pentru confirmarea rezultatelor chimice obținute, au fost înregistrate diagrame de difracție la un aparat de raze X TUR-60-M cu anticatod de cupru, filtru de nichel, utilizîndu-se radiația K_α a cuprului. Parametrii aparatului au fost 10 mA, 40 kV, cu timp de expunere 2 ore. S-a folosit metoda D e b y e — S c h e r e r.

S-au executat röntgenogramele amestecurilor CuS — NH_4NO_3 (1 : 1) și CuS — NH_4NO_3 — NaCl (1 : 2 : 2), încălzite pînă la cea de a doua treaptă de temperatură indicată de termogramele respective, și supuse apoi analizei amintite mai sus.

Alegerea probelor s-a făcut avîndu-se în vedere faptul că aceste amestecuri au suferit gradul de transformare cel mai ridicat.

Rezultatele analizelor cu raze X sînt date în tabelele 5 și 6. Aceste rezultate confirmă pe cele obținute pe cale chimică.

Tabelul 5

$CuS + NH_4NO_3$

Nr. crt.	I	$\frac{d}{n}$ Å	$CuSO_4$		Cu_2O		CuO		Cu		CuS		$(NH_4)_2SO_4$	
			I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å
1	3	4,74												
2	3	4,20	6	4,20										
3	6	3,55	7	3,55										
4	2	3,28									6	3,24		
5	2	3,045			2	3,033					7	3,04	10	3,03
6	4	2,83									10	2,81		
7	10	2,63	10	2,62										
8	2	2,533					10	2,513					3	2,51
9	9	2,427	7	2,41	10	2,456								
10	5	2,313	2	2,31	1	2,231	9	2,307	4	2,301	6	2,30	8	2,32
11	2	2,215			8	1,230								
12	2	2,095	2	2,08					9	2,085	2	2,09		
13	1	2,025	1	2,01							4	2,03		
14	5	1,967	3	1,96			2	1,954					3	1,97
15	2	1,911									10	1,89		
16	3	1,832					7	1,852	10	1,806				
17	10	1,779	7	1,77									2	1,77
18	5	1,673	3	1,67	2	1,675								
19	4	1,624											4	1,63
20	7	1,588	5	1,58			4	1,575						
21	3	1,513			9	1,505	7	1,500					2	1,52
22	9	1,431	8	1,43										
23	7	1,379	5	1,375			7	1,370			4	1,382		
24	3	1,311	2	1,305										
25	3	1,290	1	1,290			4	1,298						
26	2	1,278			10	1,280			10	1,276	6	1,272		
27	1	1,250	1	1,243	4	1,226					6	1,272		
28	4	1,214	2	1,210					4	1,200				
29	7	1,115	2	1,150			3	1,149			6	1,210		
30	7	1,110	3	1,096							8	1,093		
31	6	1,079	3	1,074			4	1,086	9	1,088				
32	3	1,059			3	1,063					6	1,056		
33	2	1,047												
34	1	1,031					3	1,036	5	1,041				
35	2	1,018					4	1,014			6	1,014		

Tabelul 6

CuS + NH_4NO_3 + NaCl

Nr. crt.			$CuSO_4$		Cu_2O		CuO		CuS		$(NH_4)_2SO_4$		$CuCl_2$	
	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å	I	$\frac{d}{n}$ Å
1	7	5,50											10	5,70
2	1	4,03	1	3,92										
3	7	3,47	7	3,55										
4	3	3,13			2	3,033			10	3,04	10	3,12		
5	10	2,83	6	2,82	4	2,721			10	2,81			6	2,90
6	6	2,61	10	2,62										
7	5	2,377	7	2,41	1	2,317			6	2,30			6	2,36
8	2	2,172	2	2,08	8	2,130					8	2,18		
9	10	2,001							6	2,03	10	1,990		
10	5	1,925	3	1,97					10	1,890	2	1,930		
11	5	1,863					7	1,852						
12	4	1,763	7	1,77							2	1,77		
13	5	1,711					3	1,704						
14	6	1,632	3	1,67	2	1,657					4	1,63		
15	3	1,588	5	1,58			4	1,575						
16	3	1,491	1	1,461			7	1,500			1	1,49		
17	7	1,412	1	1,400	1	1,419	2	1,419						
18	1	1,373	5	1,375			7	1,370	4	1,382				
19	2	1,333			3	1,349			2	1,347				
20	2	1,299	2	1,303	10	1,280	4	1,298						
21	9	1,248	1	1,243			6	1,258						
22	3	1,190							6	1,210				
23	2	1,191	1	1,182			3	1,188						
24	9	1,140			3	1,139	3	1,149						
25	2	1,120												
26	1	1,109	3	1,096			4	1,086	8	1,093				
27	2	1,079	3	1,074										
28	2	1,070			3	1,063	2	1,070	6	1,056				

4. Concluzii

1. În cazul amestecului ternar, temperaturile de reacție sînt mai coborîte din cauza acțiunii catalizatoare a NaCl, fapt indicat de altfel și de considerațiile teoretice [1].

2. Acolo unde pe lîngă sulfat de cupru s-a format numai Cu_2O (ca de exemplu în cazul amestecului ternar 1 : 3 : 3 moli și la temperatura de 135°C sau a amestecului ternar 1 : 3 : 3 moli și la temperatura de 210°C), se întrevede posibilitatea solubilizării totale a produsului de reacție cu o soluție amoniacală.

3. Oxidul de cupru format apare în cantitate mult mai mică în comparație cu cantitatea de Cu_2O, în cazul amestecului binar, dispărînd complet în cazul amestecului ternar.

4. Deși ar fi fost de dorit creșterea cantității de Cu metalic format, valorile pe care le atinge nu sînt prea mari și sînt legate de CuS netransformată. Astfel, mărind cantitatea de azotat de amoniu și clorură de sodiu, la scăderea cantității de CuS netransformată scade brusc și cantitatea de Cu metalic, pînă la dispariția completă.

5. Cantitatea de CuS netransformată este mai mică în cazul amestecului ternar încălzit la 135°C decît în cazul amestecului binar încălzit la 160°C.

6. Pentru transformarea totală a CuS în produse solubile, este necesar un amestec ternar CuS + NH_4NO_3 + NaCl, în raportul molar de 1 : 2,5 : 2,5 moli.

Primită la 9 decembrie 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Hîncu I., Bul. Inst. polit. Iași, **XVII (XXI)**, *3—4*, s. II, 31—43 (1971).
2. Keenan A. G., Dimitriades P., J. Chem. Phys., **37**, 1538 (1962).
3. Günther K., Z.f. Erzberg u. Metal., **XIX**, *12*, 614—620 (1966).
4. Crișan I., Bul. Inst. polit. București, **21**, 115 (1959).

CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF REACTIONS IN THE SOLID STATE OF SYSTEMS CuS—NH_4NO_3 ; CuS—NH_4NO_3—NaCl

(Summary)

The paper deals with the way in which the copper sulphide could be transformed in the presence of ammonium nitrate and the mixture of ammonium nitrate and sodium choride at the temperatures indicated by the mixtures thermogrames.

It was found that it is possible to transform completely (100%) the copper sulphide in soluble and insolúble products in water both in binary and ternary mixture at relatively low temperatures (210°C and 330°C).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 54–92; 546.711

POLIMERI DE COORDINAŢIE AI Mn(II) CU ACIZII DIALCHILFOSFINICI, DIFENILFOSFINICI ŞI ACIZII TIO CORESPUNZĂTORI *)

DE

I. ROŞCA

1. Introducere

Extinderea cercetărilor din domeniul chimiei anorganice în scopul obţinerii de noi compuşi cu proprietăţi deosebite a creat nu de mult o nouă categorie de polimeri element organici — polimeri de coordinaţie cu catenă principală anorganică ai acizilor diorganofosfinici cu cationii unor metale [1]...[5].

Obţinerea primilor compuşi de acest tip a dezvăluit posibilităţi noi de sinteză a unor compuşi cu mare stabilitate termică proveniţi din acetilacetonaţii sau acetaţii cationilor unor metale cu acizii dialchilfosfinici şi difenilfosfinici.

Deosebit de interesanţi din această categorie de compuşi sînt polimerii hibrizi ai ionilor Co(II) şi Zn(II) cu acizii dibutilfosfinic şi dioctilfosfinic în raport de 1 : 1, care îşi păstrează elasticitatea pînă la temperatura de —80°C [6], [7].

Catena principală a acestor polimeri este formată din unităţi structurale octaedrice sau tetraedrice, depinzînd de structura electronică a cationilor respectivi.

La polimerii de coordinaţie de acest tip unităţile structurale tetraedrice din catena principală sînt dispuse în formă de spirală, ceea ce condiţionează flexibilitatea şi elasticitatea catenei polimere.

În contrast cu polimerii de coordinaţie cu nucleele structurale octaedrice, catena principală constituită din unităţi structurale tetraedrice nu formează spirale, totuşi ea conţine opt atomi în ciclurile care se repetă şi conferă produsului o flexibilitate asemănătoare polimerilor cu nuclee structurale octaedrice.

Recent [8] au fost determinaţi şi studiaţi noi polimeri de coordinaţie ai UO_2^{2+} şi Co(II) cu acizii difenilfosfinic, dialchilfosfinici şi acizii tio corespunzători.

Astfel a fost prezentată pentru prima oară posibilitatea obţinerii polimerilor de coordinaţie ai acizilor diorganoditiofosfinici cu cationii unor metale.

În această lucrare se studiază în continuare polimerii de coordinaţie ai acizilor difenilfosfinic, dietilfosfinic şi acizii ditio şi tio corespunzători, cu cationul Mn(II).

---

*) Comunicată la sesiunea ştiinţifică a Universităţii „Al. I. Cuza", Iaşi, 26—31 octombrie 1970.

2. Partea experimentală

a) *Sinteza*

Polimerii de cordinație ai Mn(II) cu acizii difenilfosfinic, dibutilfosfinic, dietilfosfinic și acizii tio corespunzători au fost obținuți în topitură și prin policoordinație interfază.

În acest scop au fost luate cantități stoechiometrice de acetat de Mn (II) și acizii corespunzători, care s-au introdus într-un balon de 250 ml prevăzut cu refrigerent ascendent.

Balonul în care s-a efectuat sinteza a fost încălzit pînă la temperatura de fierbere a solvenților folosiți sau puțin peste temperatura de topire a reactanților pînă cînd, practic, nu s-a mai putut identifica acidul acetic degajat. Cantitățile de reactanți au fost luate în limitele 0,05...0,01 moli iar solvenții, în volume de 50 ml. Ca solvenți organici s-au folosit benzenul și etanolul.

Polimerii insolubili au fost separați prin filtrare iar fracțiunile solubile, prin evaporarea solvenților.

Polimerii care provin de la acizii ditio și tio corespunzători sînt mai solubili în solvenți organici decît cei în care sulful este înlocuit cu oxigenul.

Polimerul de coordinație al Mn(II) cu acidul difenilditiofosfinic este cel mai solubil în solvenți organici.

Greutatea moleculară a tuturor polimerilor de coordinație, studiați în această lucrare, a fost determinată crioscopic în benzen și este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziția și greutatea moleculară a polimerilor solubili în benzen

Nr.	Polimerul	Greut. molec.	Grad de polim.	Compoziție, [%]			
				Mn	C	P	S
I	$\{Mn\,[(C_6H_5)_2P(O)O)_2\}_n$	3 985	8	11,8	53,3	12,6	—
II	$\{Mn\,[(C_6H_5)_2P(O)S)_2\}_n$	5 290	10	10,2	55,8	12,3	12,7
III	$\{Mn\,[(C_6H_5)_2P(S)S]_2\}_n$	7 790	14	9,4	52,4	11,5	23,8
IV	$\{Mn\,[(C_4H_9)_2P(O)O]_2\}_n$	6 420	16	13,8	47,3	14,9	—
V	$\{Mn\,[(C_2H_5)_2P(O)O]_2\}_n$	1 850	6	18,9	32,8	20,4	—
VI	$\{Mn\,[(C_2H_5)_2P(O)S]_2\}_n$	3 150	9	16,1	29,4	18,2	19,1
VII	$\{Mn\,[(C_2H_5)_2P(S)S]_2\}_n$	3 670	10	15,7	26,1	17,3	35,2

Au fost înregistrate gradele de dispersitate macromoleculară ale polimerilor de coordinație cu ajutorul unui aparat „Watter“ folosind metoda cromatografiei în gel pe coloană umplută cu Stirex și eluant ciclohexanona (fig. 1).

Sinteza polimerilor de coordinaţie cercetaţi a fost obţinută din Mn $(CH_3COO)_2$ Merck şi acizii difenilfosfinic, difeniltiofosfinic, difenilditiofosfinic, dibutilfosfinic, dietilfosfinic, dietilditiofosfinic şi dietiltiofosfinic, cu un randament de peste 98%. Acizii diorganofosfinici au fost obţinuţi după metodele descrise în literatură [9]...[11]. Toţi polimerii sintetizaţi au o culoare alb spre roz sau maro.

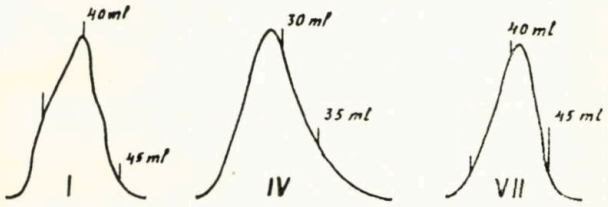


Fig. 1

b) *Analiza termogravimetrică*

Analiza termogravimetrică s-a efectuat cu ajutorul unui derivatograf Paulik-Paulik-Erdey cu cantităţi de 50 mg polimer, la o viteză de încălzire de 10°C/min în intervalul de temperatură 20°...700°C.

Din studiul curbelor înregistrate pe cale de analiză termogravimetrică a polimerilor de coordinaţie obţinuţi, rezultă că destrucţia termică are loc pe faze, prin dezvoltare de gaze provenite de la radicalii alchil, aril şi de la atomii de sulf din moleculele acizilor respectivi. În produsele finale solide se identifică acelaşi tip de produs de formulă brută $Me(PO_3)_2$ sau $MeOP_2O_5$.

Legăturile cele mai slabe în aceşti polimeri de coordinaţie sînt P—S, P—C şi bineînţeles legăturile din radicali organici C—C, C—H iar cele mai stabile legături sînt O—Me şi O—P, singurele care rămîn şi în produsele finale solide. Din această cauză prin încălzire în aer se vor distruge mai întîi legăturile P—S şi apoi cele P—C apărînd în locul lor legături P—O. Astfel, prin încălzire în aer polimerii de coordinaţie care conţin sulf trec în compuşi corespunzători oxigenaţi în care atomii de sulf se înlocuiesc cu atomii de oxigen în aceeaşi proporţie, obţinîndu-se legături mai stabile P—O. În continuare polimerii oxigenaţi se distrug prin eliminarea radicalilor organici ca produşi volatili, rămînînd în final în fază solidă compuşi de formulă $MeOP_2O_5$ sau $Me(PO_3)_2$.

Din tabelul 2 se observă că pierderile de 10% în greutate, alese drept criteriu al stabilităţii termice, sînt înregistrate la temperaturile cele mai mici, pentru polimerii care conţin sulf şi radicali alchil. Înlocuirea radicalilor alchil cu radicali fenil cu stabilitate mult mai mare, precum şi înlocuirea atomilor de sulf uşor oxidabili cu atomi de oxigen măresc stabilitatea termică a polimerilor de coordinaţie.

Polimerii de coordinaţie cercetaţi în această lucrare au o stabilitate termică cu atît mai mare cu cît radicalii alchil conţin mai mulţi atomi de carbon (v. tabelul 2).

Tabelul 2

Temperaturile caracteristice destrucţiei termice a polimerilor (°C)

Polimerul	Începutul dectrucţiei termice	Temperatura corespunzătoare pierderii de :		Sfîrşitul destrucţiei termice
		10 %	25 %	
I	510	575	700	720
II	385	540	690	700
III	320	520	680	695
IV	430	455	470	610
V	360	400	440	560
VI	250	325	385	545
VII	210	285	370	535

c) *Cinetica descompunerii termice*

Reacţiile de descompunere termică ale polimerilor de coordinaţie ai Mn(II) cu acizii diorganofosfinici şi acizii tio corespunzători se încadrează în reacţii eterogene de tipul :

$$A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)},$$

Cu ajutorul acestor reacţii s-au calculat energiile de activare şi ordinul de reacţie după metoda descrisă în lucrarea [12] folosind relaţia :

$$\frac{-E\Delta(1/T)}{2{,}3\,R\,\Delta \log w_r} = -x + \frac{\Delta \log (dw/dt)}{\Delta \log w_r}$$

şi construind graficul care are pe ordonată $\frac{\Delta \log (dw/dt)}{\Delta \log w_r}$ iar pe abscisă $\frac{\Delta (1/T)}{\Delta \log w_r}$, notaţiile avînd aceleaşi semnificaţii ca în [12].

În acest scop s-au calculat mărimile dw/dt şi w_r direct din derivatogramă, exprimate în număr de diviziuni convenţionale. Din calculele efectuate au rezultat pentru ordinul de reacţie şi energia de activare valorile date în tabelul 3.

Rezultatele descompunerilor în trepte ale polimerilor de coordinaţie studiate arată că ordinul de reacţie are valori cuprinse între 0,75 şi 1 (tabelul 3).

Tabelul 3

Valorile ordinului de reacție și ale energiei de activare la descompunerile termice ale polimerilor de coordinație.

Polimerul	Valorile ordinului de reacție		Valorile energiei de activare kcal	
	Faza I	Faza II	Faza I	Faza II
I	0,85	—	110,8	—
II	0,95	1	92,4	98,9
III	0,90	1	89,6	96,7
IV	0,85	—	103,6	—
V	0,95	—	42,0	72,0
VI	0,88	1	38,6	68,0
VII	0,95	1	35,0	48,0

Datele furnizate de literatura de specialitate arată că procesele de descompunere în sisteme solid—gaz au ordine de reacție care variază între 0 și 1 [13]...[15]. Valorile fracționare ale ordinului de reacție se datoresc faptului că reacția chimică propriu-zisă nu este determinată de viteză ci de fenomenele de transport ale componentei volatile prin compusul solid, de fenomenele de interfază sau de fenomenele de „vaporizare" a componentei volatile. Fenomenul chimic s-ar putea manifesta la dispersia cea mai mare care se poate imagina — dispersia moleculară. În aceste condiții ordinul de reacție ar trebui să fie egal cu unitatea fiind vorba de o descompunere propriu-zisă. Prin urmare, creșterea gradului de dispersie atrage după sine creșterea ordinului de reacție, care tinde către valoarea 1.

În cazul reacțiilor de descompunere a polimerilor de coordinație analizați, creșterea gradului de dispersie se realizează prin însăși reacția chimică. În fiecare etapă gradul de dispersie crește în urma eliminării componentei volatile și corespunzător cu aceasta variază și valoarea ordinului de reacție, tinzînd către unitate.

d) *Spectrele electronice și în infraroșu*

Spectrele electronice au fost înregistrate din soluții de etanol în domeniul 220...700 mμ, la un spectrofotometru CF-4.

Polimerii de coordinație ai Mn(II) cu acizii diorganofosfinici au absorbții foarte slabe în domeniul vizibil ultraviolet (UV). La toți acești polimeri se observă aproape aceleași domenii de absorbție în domeniul UV, vizibil caracteristice structurii electronice a ionilor de Mn(II) complexați ($3d^5$).

Spectrele de absorbție în infraroșu (IR) ale polimerilor studiați au fost înregistrate la un aparat „Unicam", în banda de frecvență 2,5...25 μ.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM 1848 KÖNYVTÁR

S-a urmărit în special absorbția din domeniul 950....1 250 cm^{-1}, caracteristică pentru grupările PO și PO_2 din polimerii cercetați. De asemenea s-a acordat o mare importanță absorbției pentru grupele P(O)S și P(S)S, participante active la formarea acestor polimeri de coordinație.

Deși spectrele de absorbție IR ale polimerilor studiați cuprind domeniile de absorbție caracteristice pentru radicalii fenil sau alchil, nu se poate deduce de aici prezența legăturilor coordinative de Mn (II) cu grupările acide.

În general spectrele de absorbție în IR ale polimerilor analizați sînt asemănătoare cu cele ale acizilor corespunzători; ele diferă doar în absorbția grupelor fosfinice, tiofosfinice sau ditiofosfinice.

Datele din literatură atribuie benzile de absorbție din domeniul 1 362...1 097 cm^{-1} vibrațiilor de alungire a legăturilor P=O. Gruparea P=S are absorbția situată în domeniul 840...780 cm^{-1} [16].

Banda de absorbție cu maximul la 1 175 cm^{-1}, corespunzătoare grupării P=O, se micșorează comparativ cu banda respectivă a acidului difenilfosfinic și se divide în două, cu maximele la 1 190 și 1 130 cm^{-1}, pentru polimerii corespunzători ai Mn(II), ceea ce este caracteristic pentru formarea complecșilor acestui acid cu cationii metalelor [17], [18].

Aceeași modificare se observă în benzile de absorbție în (IR) ale grupării PO și la ceilalți polimeri studiați în această lucrare.

În fig. 2...8 sînt reprezentate spectrele IR ale acizilor difenilfosfinic, dibutilfosfinic, difenilditiofosfinic (C) și ale polimerilor I, III, VI și VII, pentru anumite domenii de absorbție.

Examinînd fig. 2...8 se poate afirma că pentru toți polimerii studiați apar benzile de absorbție în domeniul IR ale grupărilor complexante ale acizilor respectivi caracteristice complexării cu cationii metalici.

e) *Spectrele de rezonanță electronică de spin și de rezonanță magnetică nucleară*

Spectrele de rezonanță electronică de spin (RES) au fost înregistrate, pentru probe solide, la un spectrofotometru RES-IFA, București.

Spectrele RES ale polimerilor de coordinație ai Mn(II) indică un paramagnetism pronunțat. Cu ajutorul datelor obținute din spectrele RES ale polimerilor de coordinație s-au calculat, după indicațiile din literatură [19]...[22], valorile factorului g și numărul de electroni impari ce revin unui ion de Mn(II) (tabelul 4).

Au fost înregistrate de asemenea spectrele de rezonanță magnetică nucleară (RMN) ale polimerilor de coordinație din soluții de CCl_4 la un aparat de tip JNM-C-60HL. Aceste spectre confirmă prezența protonilor din radicalii alchil și fenil, influențați de nucleele structurale din catena de bază cu un pronunțat caracter polar.

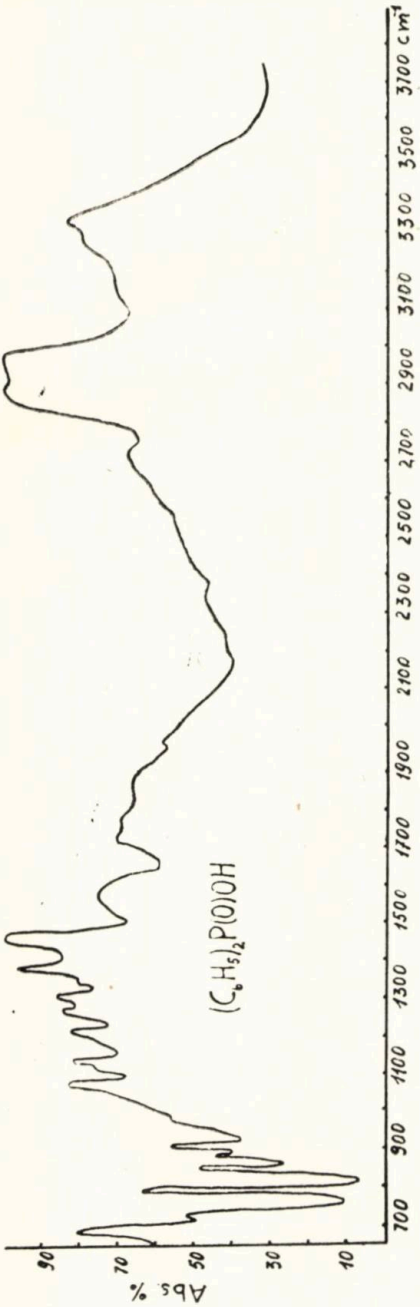

Abs. %
90
70
50
30
10
700
900
1100
1300
1500
1700
1900
2100
2300
2500
2700
2900
3100
3300
3500
3700 cm⁻¹
(C₆H₅)₂P(O)OH

Fig. 2

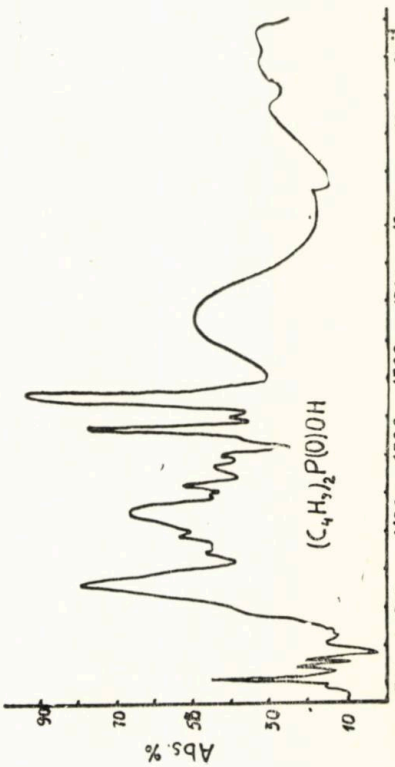

Abs. %
90
70
50
30
10
700
900
1100
1300
1500
1700
1900
2100 cm⁻¹
(C₄H₉)₂P(O)OH

Fig. 3

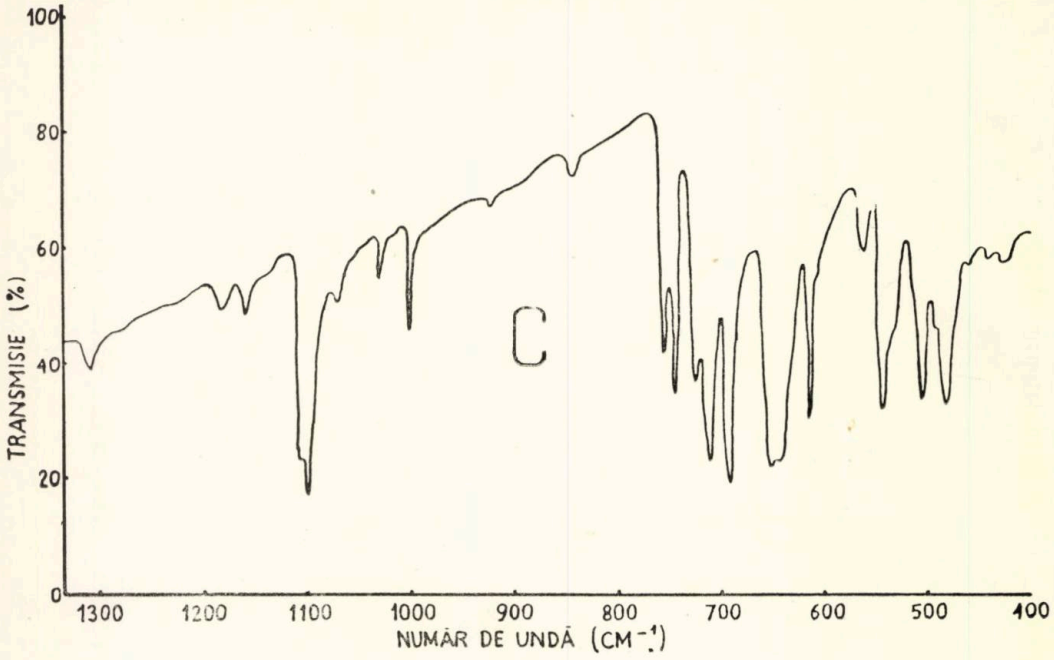

100
80
60
40
20
0
TRANSMISIE (%)
C
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
NUMĂR DE UNDĂ (CM⁻¹)

Fig. 4

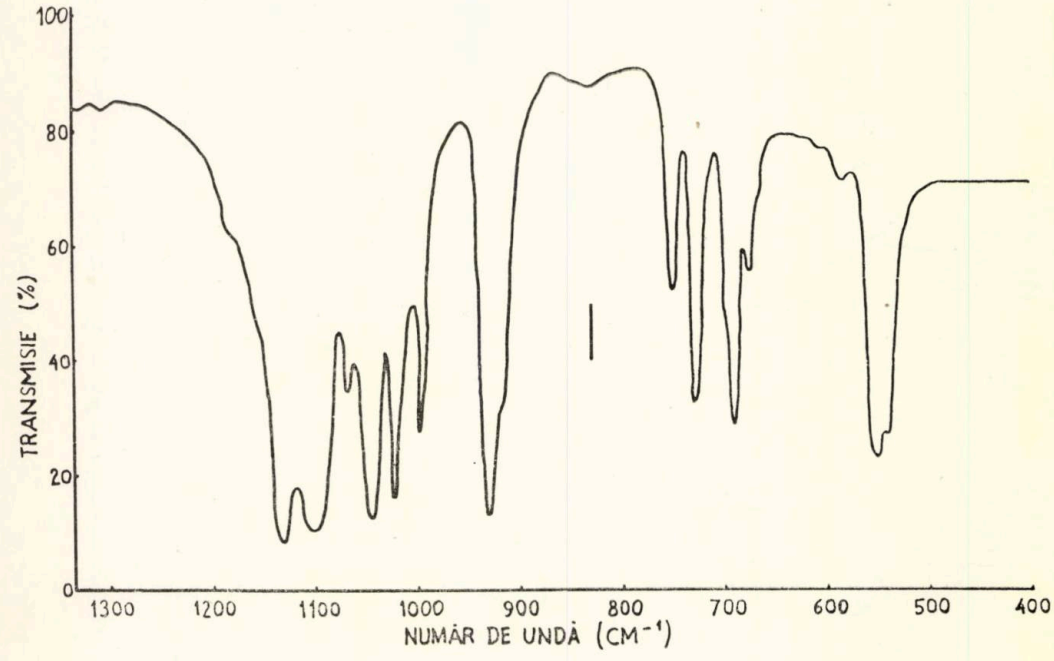

100
80
60
40
20
0
TRANSMISIE (%)
I
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
NUMĂR DE UNDĂ (CM⁻¹)

Fig. 5

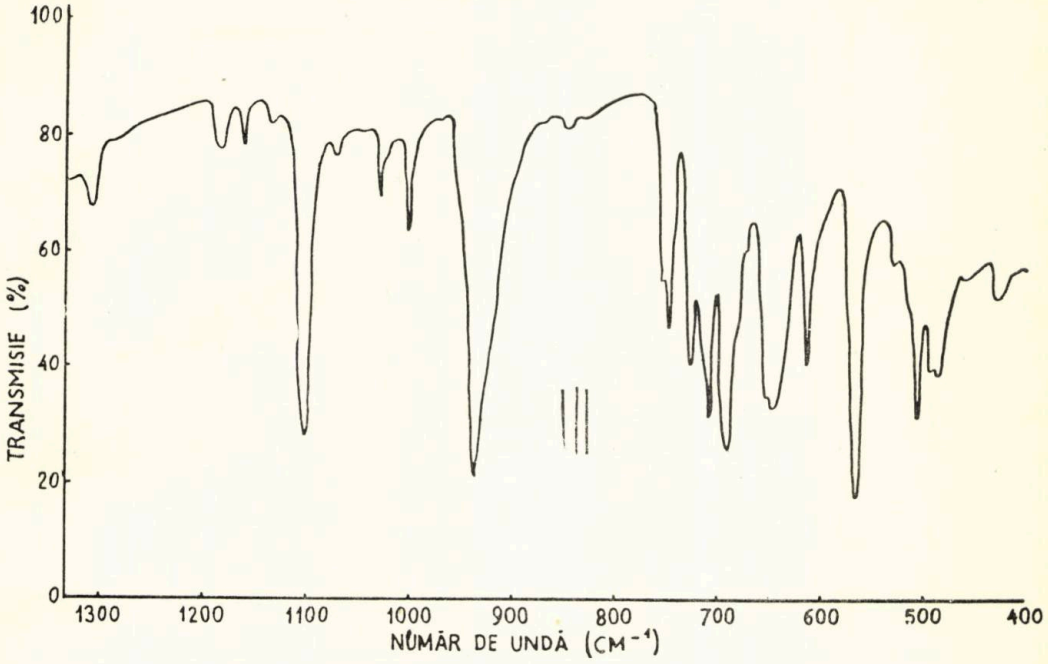

100
80
60
40
20
0
TRANSMISIE (%)
III
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
NUMĂR DE UNDĂ (CM⁻¹)

Fig. 6

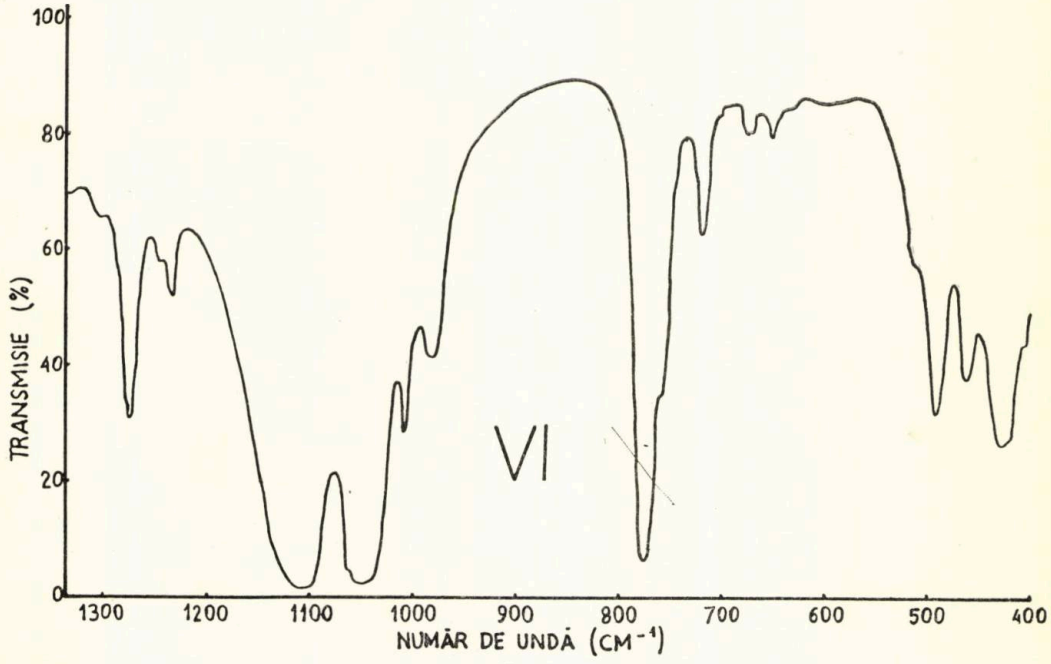

100
80
60
40
20
0
TRANSMISIE (%)
VI
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
NUMĂR DE UNDĂ (CM⁻¹)

Fig. 7

Tabelul 4

Valorile factorului g și numărului de electroni impari ce revin unui ion de Mn(II) din polimer

Polimerul	Nr. electroni impari/ion Mn(II) din polimer	g	H_0 G	ΔH G	γ MHz
I	4,88	2,0205	3 216,9	24,0	9 030
II	4,73	2,0215	3 216,9	25,2	9 030
III	4,62	2,0233	3 216,9	44,0	9 030
IV	4,85	2,0193	3 216,9	22,0	9 030
V	4,90	2,0103	3 216,9	7,8	9 030
VI	4,68	2,0174	3 216,9	18,0	9 030
VII	4,53	2,0186	3 216,9	19,8	9 030

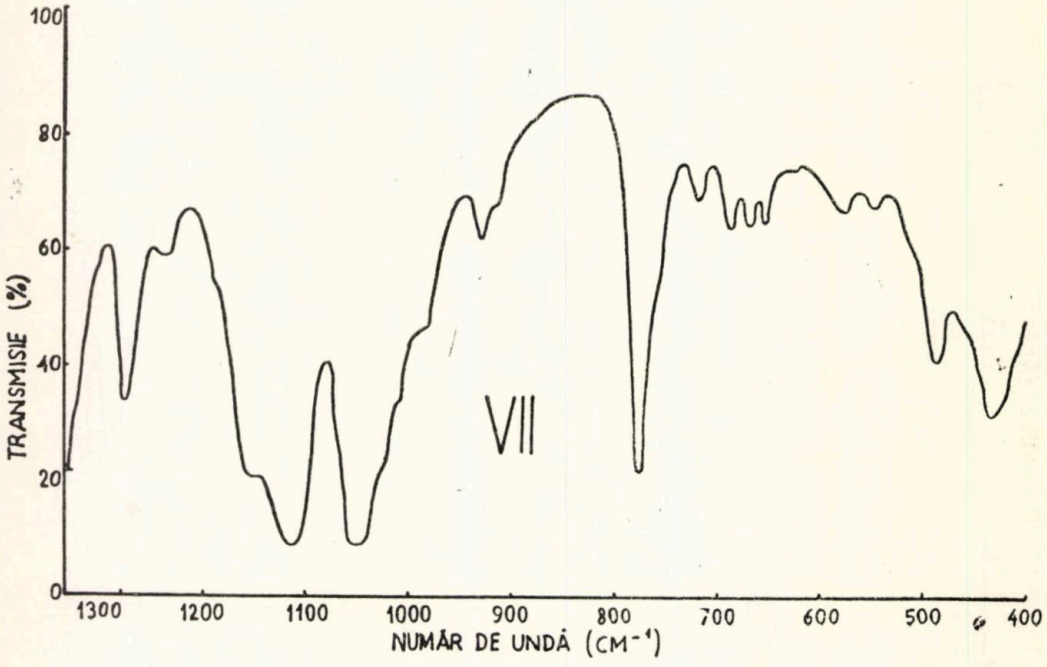


Fig. 8

3. Încercări de a explica structura propusă pentru polimerii obținuți

Pentru lămurirea structurii polimerilor de coordinație obținuți vom folosi în cele ce urmează datele experimentale din această lucrare cît și datele existente în literatura de specialitate referitoare la structura combinațiilor complexe și a polimerilor de coordinație ai ionilor Mn(II) [23]...[26].

Din analiza chimică rezultă că polimerii studiați au formula brută $(MnR_2)_n$ (R—radicalul acidului diorganofosfinic corespunzător).

Gradul mediu de polimerizare determinat din masa moleculară a acestor polimeri corespunde valorilor cuprinse între 6 și 16 (tabelul 1). Spectrele de absorbție în IR indică pentru acești compuși deplasări ale benzilor radicalilor acizi diorganofosfinici, fapt care confirmă complexarea lor cu cationul Mn(II). Astfel s-a dovedit natura polimeră de coordinație a compușilor obținuți din acetat de Mn(II) și acizi diorganofosfinici.

În continuare problema importantă constă în stabilirea structurii acestor polimeri. Catena principală a polimerilor studiați este constituită din unitățile structurale ale ionilor de Mn(II) coordinați de atomii de oxigen sau sulf ai radicalilor acizilor fosfinici utilizați. Din această cauză trebuie stabilită în prealabil structura unităților care formează catena principală și apoi modul lor de unire.

Pentru ionii de Mn(II) complexați literatura de specialitate prevede un număr de coordinație 4 sau 6. Radicalii acizilor diorganofosfinici folosiți de noi în sinteză fiind bidentari asigură stabilirea numărului de coordinație 4 pentru Mn(II). Pentru numărul de coordinație 4 al Mn(II) sînt prevăzute în literatură configurații tetraedrice sau plan-pătrate. Deși configurația plan-pătrat ar fi mai stabilă, aceasta nu se poate realiza în cazul polimerilor studiați din cauza condițiilor sterice.

Spectrele RES indică un număr de 5 electroni impari pentru fiecare ion Mn(II) din acești polimeri. Conform teoriei cîmpului cristalin rezultă ca fiecare electron din nivelul electronic exterior al Mn(II) ocupă cîte un orbital din subnivelul $3d$. Acești electroni sînt supuși interacțiunii învelișurilor electronice ale liganzilor care creează configurația tetraedrică în jurul Mn(II).

Deoarece electronii Mn(II) din învelișul exterior au rămas neîmperechiați sub influența cîmpului creat de liganzi înseamnă că asupra lor acționează un cîmp slab. Conform teoriei cîmpului cristalin acești cinci electroni $3d$ ai Mn(II) vor fi dispuși în orbitalii t_{2g} și e_g ($(t_{2g}\uparrow)^3$ și $(e_g\uparrow)^2$).

Unitățile structurale create prin coordinarea tetraedrică a ionilor de Mn(II) se vor uni obligatoriu prin două vîrfuri în cazul admiterii numărului de coordinație 2 al atomilor de oxigen.

În baza acestor consideraţii este plauzibil să se admită că dispunerea tetraedrelor structurale are loc ca în fig. 9. Această structură concordă cu datele obţinute de noi şi cu cele prevăzute de teorie şi de literatura

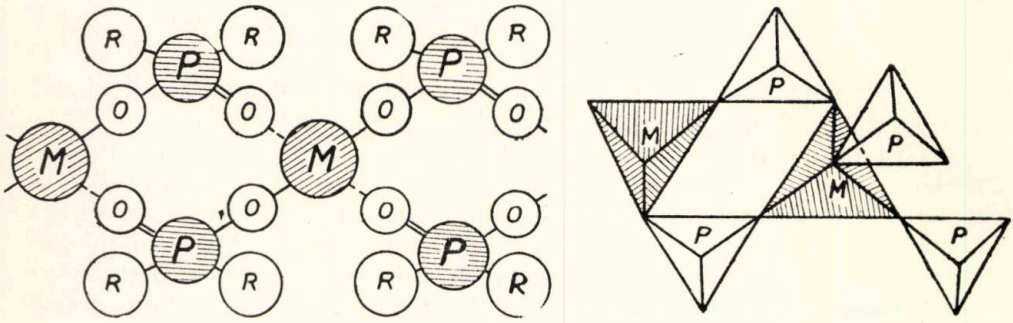


Fig. 9

de specialitate. Pentru confirmarea deplină a acestei structuri vom aduce în lucrări viitoare noi date obţinute şi prin alte metode de studiu.

Primită la 10 noiembrie 1970

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAPHIE

1. Block P. B., Simkin J., Ocone R. L., J. Am. Chem. Soc., **84,** 1749 (1962).
2. Block P. B., Rose H. I., Schauman W. C., Roth S. E., Simkin J., J. Am. Chem. Soc., **84,** 3200 (1962).
3. Stone A. G. T., Graham G. A. W., *Inorganic Polymers.* Acad. Press, London, 1962.
4. Коршак В. В., Круковский П. С., Ван Жунь Хан, Высокомолек. соед., **69,** 583 (1967).
5. Коршак В. В., Круковский П. С., Ван Жунь Хан, Локшим В. Б., Высокомолек. соед., **69,** 628 (1967).
6. Rose H. I., Block P. B., J. Am. Chem. Soc,. **87,** 2076 (1965).
7. Crescenzi V., Rancotti V., Ripamonti A., J. Am. Chem. Soc., **88** 391 (1966).
8. Golgoţiu T., Roşca I., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XVII (XXI),** *1—2,* s. II, (1971).
9. Kosolapoff M. G., J. Am. Chem. Soc., **64,** 2982 (1942).
10. Петров А. К., Близнюк К. Н., Короткова П. В., ЖОХ, **9,** 2695 (1960).
11. *** *Organische Phosphor-Verbindungen.* Teil **1.** Bearbeitet von Sasse Georg, Thieme Verlag, Stuttgart, 1963.
12. Freeman S. E., Carrol B., J. Phys. Chem., **62,** 394 (1958).
13. Scramovski S., Förster R., Hütting L., Z. phys. Chem., **B 25,** 1 (1934).
14. Gryg J. S., Roznok I. R., J. Chem. Soc., **36,** 28 (1949).
15. Murgulescu G. I., Segal E., St. cerc. chim., **4,** 261 (1967).
16. Kössler I., *Methoden der Infrarot Spectroscopie in der Chemischen Analyse.* Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1961.

17. Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* John Wiley a. Sons Inc., New York-London, 1963.
18. Jorgensen C. K., *Absorbtion Spectra and Chemical Bonding in Complexes.* Pergamon Press, Oxford, 1962.
19. Ursu I., *Rezonanță electronică de spin.* Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1965.
20. Okaya A., *Paramagnetic Resonance.* Acad. Press, New York, 1963.
21. Figgins P. E., Buschi D. H., J. Am. Chem. Soc., **82**, 820 (1960).
22. Блюменьфельд А. Л., Воеводский В. В., Семенов Г. А., *Применение электронного парамагнитного резонанса в химии.* Изд. Сибирского отд. АН СССР, 196.
23. Spacu P., Brezeanu M., *Chimia combinațiilor complexe.* E.D.P. Buc., 1969.
24. Lewis J., Wilkins R. G., *Modern Coordination Chemistry,* Intersci. Publ., New York, 1964.
25. Orgel L., *An Introduction to Transition Metal Chemistry. Ligand Field Theory.* London, New York, 1962.
26. Ballhansen C. J., Gray H. P., *Molecular Orbital Theory.* Benjamin, New York, 1964.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Mn(II) С ДИФЕНИЛФОСФИНОВОЙ, ДИАЛКИЛФОСФИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И СООТВЕТСТВУЮЩИМИ ТИОКИСЛОТАМИ

(Резюме)

В этом сообщении описано получение и исследование некоторых свойств координационных полимеров Mn(II) на основе дифенилфосфиновой, диэтилфосфиновой, дибутилфосфиновой кислот и соответствующих тио кислот.

Эти полимеры были изучены термогравиметрическим методом. При помощи ИК-, ЭПР- и ЯМР-спектроскопии были изучены структуры этих полимеров.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. D. 541.57; 546.683.3

FORMATION DE CHÉLATE ENTRE LE THALLIUM TRIVALENT ET 2 BENZEN-AZO-1 HYDROXI-8 AMINO-NAPHTALIN-3,6 DISULFONATE DE SODIUM *)

PAR

JULIETA LINDE, ANGELA LUCA et MARIA APOSTOLESCU

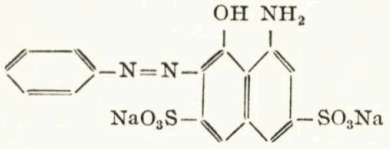
1. Introduction

Le thallium forme deux séries de composés correspondant à la valence I et à la valence III ; les premiers sont d'une façon évidente les plus stables.

Les composés du thallium III ont une remarquable tendence a former des complexes, tendence presque nulle aux composés du thallium I.

J. M. K o r e n m a n et ses collaborateurs [1] ont étudié les réactions entre le thallium trivalent et divers colorants azoïques dérivés de l'acide chromotropique et leurs applications en chimie analytique.

Le colorant azoïque 2 benzen-azo-1 hydroxi-8 amino naphtalin-3,6 disulfonate de sodium, représenté par la structure.



connu dans la littérature de spécialité sous le nom de „Rouge acide 2A", est très soluble dans l'eau, ses solutions ayant une couleur rouge-violacée. Il réagit en solution aqueuse avec l'ion Tl^{3+}, après quelque temps, en formant un composé soluble qui a la même couleur mais qui est plus pâle.

Dans cette Note nous nous sommes proposés de mettre en évidence et d'étudier le phénomène de complexation qui a lieu dans ce système.

---

*) Présentée lors de la session scientifique de l'Université „Al. I. Cuza" de Jassy, le 26—31 octobre 1970.

2. Partie expérimentale

Réactifs. On a utilisé des solutions de $TlCl_3$ obtenues par chloruration de TlCl en suspension aqueuse [2] ; la concentration des solutions a été déterminée par la méthode complexonométrique [3].

Les solutions de Rouge acide 2*A*, doublement purifié, ont été preparées en dissolvant dans l'eau bi-distillée, les quantités correspondantes de colorant.

Appareils. Les mesures de l'absorption ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Zeiss Jena VSU 1 utilisant des cuves en silice de 0,5 cm d'épaisseur.

Pour les mesures de conductibilité électrique on a utilisé un conductomètre Radelkis OK-102.

Les mesures de pH furent effectuées à l'aide d'un pH-mètre Radelkis OP-401/2.

Conditions réalisées pour l'étude. On a utilisé deux méthodes : a) la méthode des variations continues [4] en employant aussi bien la mesure de l'absorption que la mesure de conductibilité électrique ; b) la méthode du rapport de pente [5] basée sur la mesure de l'absorption.

Le pH de toutes les solutions et des mélanges fut ajusté à $\simeq 2{,}5$ par addition d'acide chlorhydrique.

Evaluation de la constante de dissociation. La constante de l'instabilité a été calculée par la méthode de J o b en utilisant : la mesure de l'absorption pour les solutions équimolaires et la mesure de la conductibilité électrique pour celles monéquimolaires.

3. Résultats et discussions

a) *Variation de l'absorption des réactifs, en fonction de la longueur d'onde* λ en vue d'établir les conditions optima pour l'étude du système. Tel qu'on le voit (fig. 1, courbe *A*) l'absorption de la solution du colorant croît a partir de $\lambda = 440$ mμ jusqu'à $\lambda = 520$ mμ où l'absorption présente un maximum accentué ; quant à la solution de Tl III elle ne présente aucune absorption dans la région visible.

b) *Variation de l'absorption du mélange des réactifs* (1 : 1) en fonction de la longueur d'onde en vue de mettre en évidence le phénomène de complexation. Cette variation indique la formation d'un nouveau composé, la courbe (fig. 1, curbe *B*) présentant un maximum à la même longueur d'onde mais d'une valeur beaucoup plus petite.

Les solutions du colorant et du mélange ont eu la même dilution.

c) *Nature du complexe formé* dans la solution, en utilisant la méthode de V o s b u r g h et de ses collaborateurs [6]. On a préparé des mélanges de réactifs, caracterisés par les rapports Tl III : ligand 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, en maintenant le volume total à 50 ml dans chacun des cas.

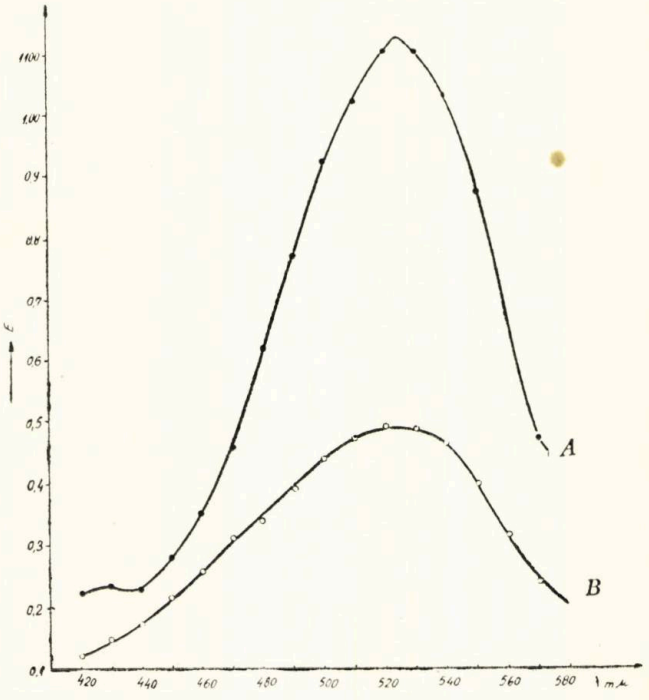


Fig. 1. — Courbes d'absorption du ligand (courbe *A*) et du mélange des réactifs à rapport 1 : 1 (courbe *B*), en fonction de λ.

Les valeurs de l'absorption pour les intervalles de longueurs d'ondes entre 440 mμ et 580 mμ représentées sous forme de graphiques dans la fig. 2, montrent qu'il ne se forme qu'un seul complexe dans la solution, dans les conditions de l'étude effectuée.

d) *Vitesse de formation et stabilité* du composé formé, en fonction de temps ; les études de l'absorption effectuées ont conduit à la conclusion que la réaction de formation du composé se produit pendant une heure, le composé formé est stable, sa capacité d'absorption se conservant dans le temps (fig. 3).

e) *Stoéchiométrie des constituants* Elle fut établie à l'aide des méthodes indiquées précédement par mesures d'absorption et de conductibilité électrique.

L'étude du système par la méthode des variations continues a été effectuée en utilisant des solutions équimolaires, par mesures de conductibilité électrique et par mesures d'absorption à $\lambda = 520$ mμ (l'extinc-

tion des preuves à été déterminée par rapport à des preuves témoin qui contiennent le colorant).

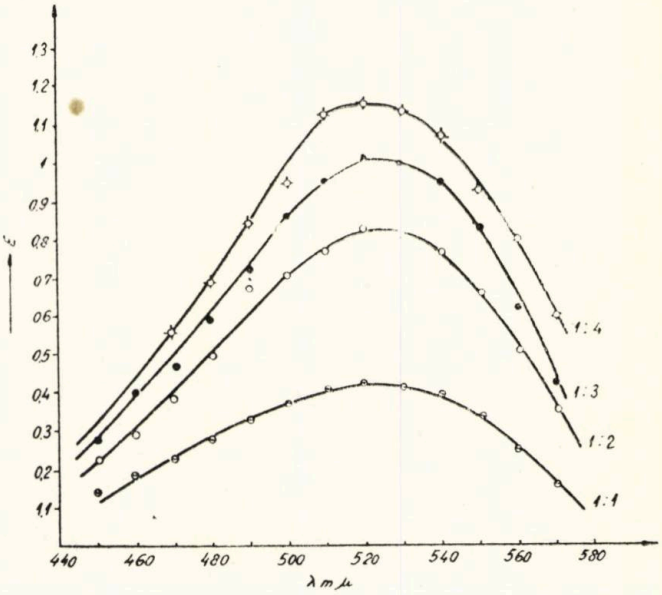


Fig. 2. — Courbes d'absorption des mélanges des réactifs à divers rapports.

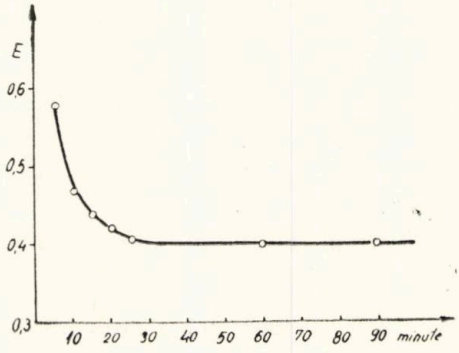


Fig. 3. — Vitesse de formation du composé.

La conclusion qu'on tire des données expérimentales représentées dans les fig. 4 et 5, c'est que l'ion Tl III forme avec le colorant un composé caractérisé par le raport de formation Tl III : ligand = 1 : 1.

L'étude du système par la méthode du rapport de pente a été effectuée en mesurant l'extinction de deux séries de preuves : dans la première on a maintenu constante et en grand excès la quantité de Tl III et on a varié la quantité de ligand ; dans la seconde on a maintenu constante et en grand excès la quantité de colorant et on a modifié la quan-

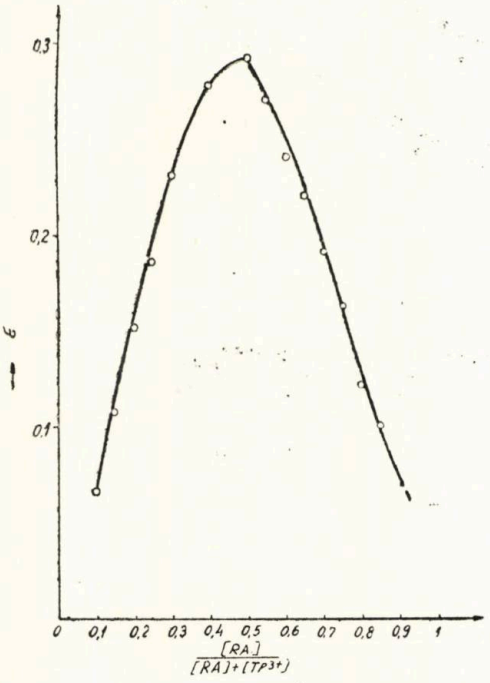


Fig. 4. — Détermination de la stoechiométrie des constituants basée sur l'étude du spectre d'absorption des solutions équimolaires à $\lambda = 520$ mμ, $C = 10^{-4}$ M.

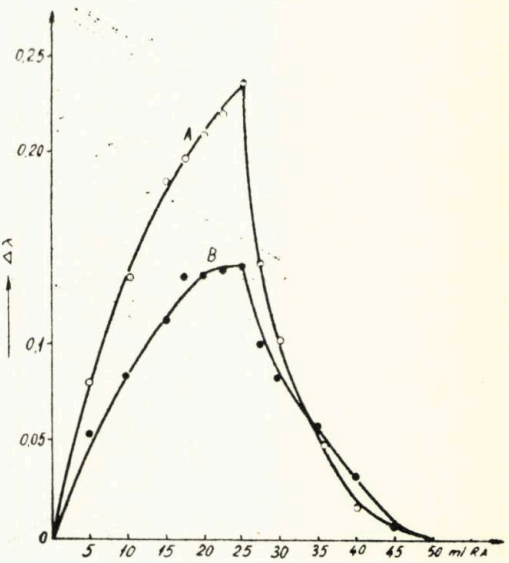


Fig. 5. — Détermination de la composition à l'aide de la conductibilité électrique des solutions équimolaires : courbe A, $C = 2.10^{-4}$ M ; courbe B, $C = 1{,}5.10^{-5}$ M.

tité de Tl III. Les résultats obtenus à la détermination de l'extinction pour les deux séries des preuves sont représentés sur la fig. 6. Compte tenu que le rapport des tangentes des angles α et α', formés par les droites A et B avec l'axe OX, est égal avec 0,99, il s'ensuit que le rapport de formation du composé este 1 : 1.

f) *Évaluation de la constante de dissociation.* Les valeurs de la constante de dissociation ont été calculées en utilisant deux formules, selon les procédés indiqués ci-dessus.

1° Pour les solutions nonéquimolaires, à l'aide des études de conductibilité électrique [7], on a utilisé l'expression de J o b :

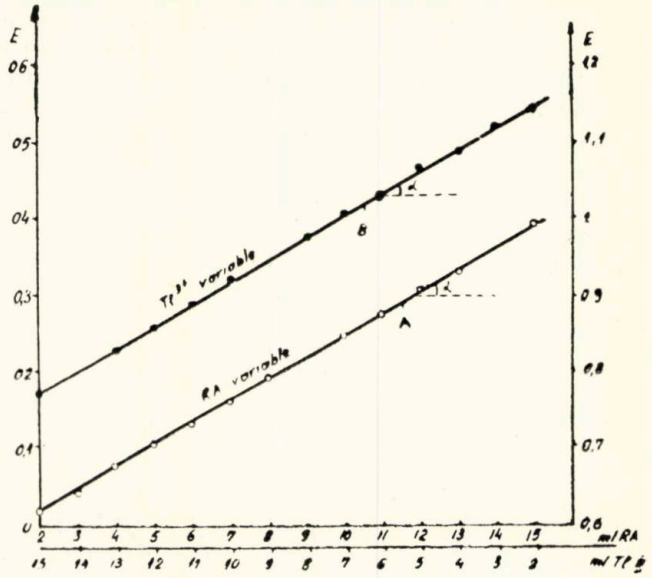


Fig. 6. — Détermination de la composition par la méthode du rapport de pente à l'aide des études d'absorption.

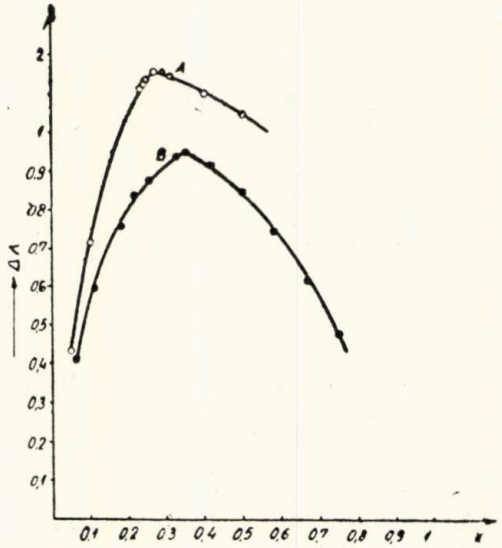


Fig. 7. — Détermination de la constante de l'instabilité à partir des résultats de conductibilité électrique des solutions non équimolaires.

$$K = \frac{C^{m+n-1} p^{n-1}(pm+n)x - n^{m+n}}{n - (m+n)x(p-1)^{m+n-1}},$$

où C est la concentration molaire en Tl III, p — le rapport C'/C, C' étant la concentration en Rouge acide $2A$, x — le rapport ml ligand/volume total pour lequel la différence de la conductibilité électrique présente un maximum, m et n — les coefficients stoéchiométriques du composé.

Les résultats obtenus sont représentés sur la fig. 7 et dans le tableau 1.

Tableau 1

Courbe	Concentration en Tl III C	Concentration en ligand C'	$P = \frac{C'}{C}$	x	K
A	2.10^{-4} M	6.10^{-4} M	3	0,27	$1,39.10^{-6}$
B	2.10^{-4} M	4.10^{-4} M	2	0,35	$1,66.10^{-6}$

2° La constante K, en se basant sur les études du spectre d'absorbtion des solutions équimolaires, a été calculée avec la relation :

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha},$$

où c est la concentration initiale, $\alpha = (E_2 - E_1)/E_2$ — le degré de dissociation, avec E_2 — le maximum de l'extinction qui correspond à l'intersection des tangentes aux deux branches de la courbe representée sur la fig. 4, E_1 — la valeur éxperimentale de l'extinction.

Il en résulte :

$$\alpha = \frac{0,327 - 0,292}{0,327} = 0,107, \quad K = 1,3002.10^{-6}.$$

Donc les valeurs obtenues par les méthodes ci dessus sont concordantes.

g) *Influence de la concentration en ions hydrogène.* L'absorption d'un certain nombre de mélanges renfermant du Tl III et du ligand dans le rapport 1 : 1 à différents pH fut mesurée à la longueur d'onde maxima $\lambda = 520$ mμ. Le chélate reste stable entre les valeurs du pH = 2...8.

3. Conclusions

On a étudié la réaction entre Tl III et le colorant azoïque Rouge acide $2A$ par des méthodes spectrophotométriques et conductométriques. On a determiné :

1. La nature du composé formé en solution, par la méthode de V o s b u r g h et de ses collaborateurs, en utilisant des études d'absorption ; les données expérimentales montrent qu'il n'apparaît pas qu'un seul complexe dans la solution, dans les conditions d'étude.

2. La stoéchiométrie des constituants :

a) par la méthode des variations continues aux solutions équimolaires basée sur les études d'absorption et de conductibilité électrique ;

b) par la méthode du rapport des pentes basée sur les études d'absorption.

Les résultats obtenus par les deux méthodes montrent que le chélate possède la composition 1 : 1.

3. La constante de dissociation par la méthode de J o b : la valeur des résultats des mesures d'absorption des solutions équimolaires a donné $K = 1{,}3002.10^{-6}$ pendant que les études de conductibilité électrique des solutions nonéquimolaires ont fournit $K = 1{,}525.10^{-6}$.

Reçue le 16 décembre 1970

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de chimie anorganique

BIBLIOGRAPHIE

1. Коренман И. М., Потемкин Д. Г., Феодорова Л. С., Ж. Анал. Хим., **11**, 307 (1956).
2. D i e t e r S., Z. für anorg. und. allg. Chemie, **319**, 16, (1962).
3. P r ă b i l R., *Complexonii în chimia analitică*, (trad. din l. cehă). Ed. Tehn., Buc., 1961.
4. J o b P., C. r. Ac. Sci., Paris, **180**, 928 (1925).
5. H a r w e y A. E., M a n n i n g D. L., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4488 (1950).
6. V o s b u r g h W. C., C o o p e r C. H., J. Amer. Soc., **163**, 437 (1941).
7. K a c k h h a w a h a M. S., B h a t t a c h a y a t A. K., Z. für anorg. und. allg. Chemie, **319**, 104 (1962).

FORMAREA CHELATULUI ÎNTRE TALIUL TRIVALENT ȘI SAREA DE SODIU A ACIDULUI 2 BENZEN-AZO-1 HYDROXI-8 AMINO-NAFTALIN-3,6 DISULFONIC

(Rezumat)

S-a studiat reacția între Tl III și colorantul azoic „Roșu acid 2*A*" (sarea de sodiu a acidului 2 benzen-azo-hidroxi-8 amino-naftalin-3,6 disulfonic), utilizînd măsurători spectrofotometrice și conductometrice.

S-a determinat :

1. Natura complexului format în soluție, spectrofotometric, prin metoda V o s b u r g h și C o o p e r [6]. Rezultatele experimentale arată că în condițiile noastre de lucru se formează un singur complex.

2. Compoziția complexului prin :

a) metoda variațiilor continue la soluții echimolare, spectrofometric și conductometric ;

b) metoda pantelor (spectrofotometric).

Compoziția complexului este 1:1.

3. Constanta de instabilitate prin metoda J o b :

a) la soluții neechimolare folosind măsurători conductometrice : $K = 1{,}525.10^{-6}$;

b) la soluții echimolare folosind măsurători de absorbție : $K = 1{,}3002.10^{-6}$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secția II
CHIMIE

C. Z. 546.221; 661.52

ASUPRA SISTEMULUI OXIDANT-REDUCĂTOR SULFURĂ DE METAL GREU (Cu, Zn, Pb) — AZOTAT DE AMONIU *)

DE

IANCU HÎNCU

1. Scopul acestei lucrări este de a studia acțiunea oxidant-reducătoare a azotatului de amoniu, cu și fără adaos de clorură de sodiu, asupra sulfurilor de Cu, Zn și Pb și în funcție de rezultatele obținute să se aplice același procedeu concentratelor de Cu, Zn și Pb.

În literatura de specialitate încercări în această direcție au fost întreprinse de către Pozdnikov și Drînkina [1] care au folosit pentru solubilizarea metalelor neferoase grele din sulfuri, azotat de calciu, potasiu și amoniu. În lucrarea citată nu sînt specificate însă condițiile în care are loc formarea de compuși solubili și nici ce fel de compuși se formează.

Avînd în vedere acest aspect, ne-am propus să studiem procesele chimice care au loc, precum și cele mai bune condiții de transformare a sulfurilor pure și apoi a concentratelor amintite mai sus, în produși utilizabili.

Pentru a putea face aprecieri asupra modului de acțiune a azotatului de amoniu s-au luat în considerație numeroasele lucrări efectuate asupra modului în care se comportă acesta la încălzire. În acest sens se amintesc lucrările lui Sanders [2], David și Abrams [3], Friedmann și Bigelsein [4], Wood și Wise [5], precum și lucrările lui Roser [6], care au propus diferite mecanisme în legătură cu descompunerea azotatului de amoniu. Alți cercetători, ca de exemplu Sikes [7] și Rozman [8], s-au preocupat de potențialul exploziv al azotatului de amoniu în prezența unor corpi străini, de exemplu acizi, unele pulberi etc.

Astfel Rozman *(op. cit.)* a arătat că descompunerea azotatului de amoniu are loc în trei stadii și anume :

1°. Hidroliza azotatului de amoniu cu formare de NH_3 și HNO_3 :

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_3 + NO_3H.$$

*) Comunicată la sesiunea științifică a Universității „Al. I. Cuza", Iași, 26—31 octombrie 1970.

2°. Descompunerea termică a HNO_3 cu formare de NO_2, O_2 și H_2O:

$$4HNO_3 \rightarrow 2N_2O_4 + 2H_2O + O_2, \qquad 2N_2O_4 \rightarrow 4NO_2.$$

3° Reacția dintre NO_2 și NH_3 rezultat în prima fază:

$$2NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2NH_4NO_3 + N_2 + H_2O.$$

Autorul citat afirmă că NO_2 format este agentul de bază al autocatalizei producînd centre de inițiere a reacțiilor de oxido-reducere între produșii de descompunere ai azotatului de amoniu și alți compuși.

Din studiile amintite precum și din cele întreprinse de Guiochon și Jacque [9], Keenan și Dimitriadis [10], Barclay [11], Ingold și Millen [12], Baugam și Bell [13], se trage concluzia că în prezența unor substanțe străine crește efectul de descompunere al azotatului de amoniu.

2. În lucrarea de față am apreciat că la contactul sulfură metalică — azotat de amoniu, la temperatură relativ joasă, în urma formării NO_2, acesta acționează activ asupra acestor sulfuri și le transformă parțial sau total în alți produși solubili sau insolubili care ulterior pot fi prelucrați pentru obținerea, în final, a metalului.

Metoda ar prezenta avantajul temperaturii joase de prelucrare a concentratelor de Cu, Zn și Pb în vederea transformării lor în intermediari necesari obținerii metalului respectiv.

Reacțiile care au loc nu au fost studiate în literatura de specialitate și nici nu s-au făcut propuneri în legătură cu termodinamica proceselor.

3. În cele ce urmează propunem, pentru prima dată, următoarele ecuații de transformare a CuS în amestec cu azotul de amoniu la încălzire:

$$(1) \qquad CuS_{(s)} + NO_{2(g)} = Cu_{(s)} + \frac{1}{2}N_{2(g)} + SO_{2(g)},$$

$$(2) \qquad 2CuS_{(s)} + \frac{5}{2}NO_{2(g)} = Cu_2O_{(s)} + 2SO_{2(g)} + \frac{5}{4}N_{2(g)},$$

$$(3) \qquad CuS_{(s)} + \frac{3}{2}NO_{2(g)} = CuO_{(s)} + SO_{2(g)} + \frac{3}{4}N_{2(g)},$$

$$(4) \qquad CuS_{(s)} + 2NO_{2(g)} = CuSO_{4(s)} + N_{2(g)}.$$

Pe baza valorilor constantelor termice ale reactanților și ale produselor de reacție, s-au stabilit următoarele relații de calcul ale entalpiei libere standard de reacție pentru reacțiile (1)...(4):

a) $\Delta_R G^0_T = -66\,821 + 2{,}69\,T\log T - 3{,}072.10^{-3}T^2 - 24{,}2\,T,$

b) $\Delta_R G^0_T = -180\,450 + 4{,}98\,T\log T - 7{,}80\,10^{-3}T^2 - 93{,}8\,T,$

c) $\Delta_R G^0_T = -115\,252 + 0{,}24\,T\log T - 4{,}562.10^{-3}T^2 - 75{,}3.10^3T^2 - 11{,}5T,$

d) $\Delta_R G^0_T = -189\,716 - 1{,}94\,T\log T + 0{,}42.10^{-3}T^2 + 20{,}6\,T.$

Valorile obținute cu ajutorul acestor relații de calcul au fost reprezentate grafic în diagrama din fig. 1. Din diagramele reprezentate în această figură se observă că pînă la temperatura de 300°C, practic, pot avea loc toate reacțiile amintite mai sus.

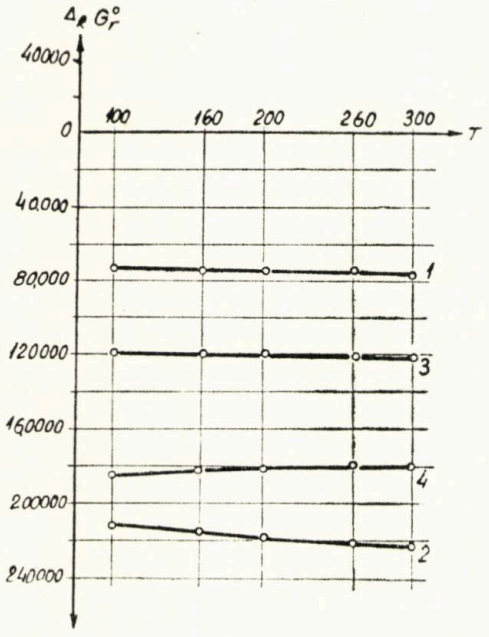


Fig. 1. — Variația lui $\Delta_R G_T^0$ funcție de temperatură, pentru reacțiile (1), (2), (3), (4).

În ceea ce privește transformările care se produc la încălzirea NH_4NO_3 cu ZnS, reacțiile care au loc sînt următoarele :

(5) $$ZnS_{(s)} + NO_{2(g)} = Zn_{(s)} + SO_{2(g)} + \frac{1}{2} N_{2(g)},$$

(6) $$ZnS_{(s)} + \frac{3}{2} NO_{2(g)} = ZnO_{(s)} + SO_{2(g)} + \frac{3}{4} N_{2(g)},$$

(7) $$ZnS_{(s)} + 2NO_{2(g)} = ZnSO_{4(s)} + N_{2(g)}.$$

Relațiile de calcul ale entalpiei libere standard pentru reacțiile (5)...(7) au fost stabilite pe baza valorilor constantelor termice ale reacțiilor :

e) $$\Delta_R G_T^0 = -37\,521 + 5{,}09\, T \log T - 4{,}537.10^{-3} T^2 + 17{,}3.10^3 T^{-1} - 24{,}5\, T,$$

f) $\Delta_R G_T^0 = -121\,620 + 1{,}77\,T \log T - 4{,}037.10^{-3} T^2 + 6\,100\,T^{-1} - 10\,T$,

g) $\Delta_R G_T^0 = -205\,968 - 3{,}89\,T \log T - 0{,}025.10^{-3} T^2 + 97\,300\,T^{-1} + 52{,}6\,T$.

Valorile obținute pe baza acestor relații de calcul sînt reprezentate grafic în fig. 2. Din diagramele redate în această figură se observă ca pînă la temperatura de 320°C, în mod practic, pot avea loc toate reacțiile amintite mai sus.

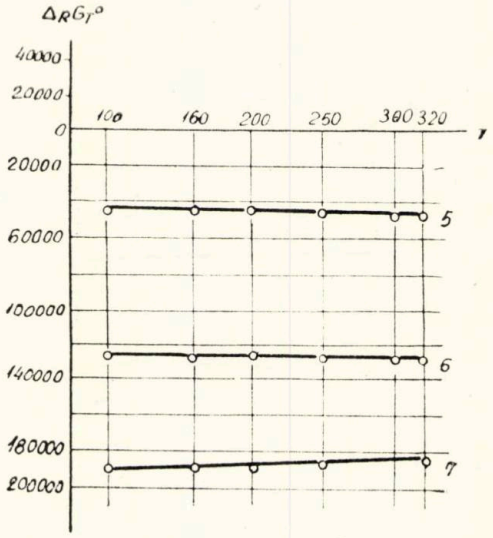


Fig. 2. — Variația lui $\Delta_R G_T^0$ funcție de temperatură, pentru reacțiile (5), (6), (7).

În continuare sînt reprezentate transformările care au loc la încălzirea NH_4NO_3 cu PbS. Reacțiile propuse sînt următoarele :

(8) $$PbS_{(s)} + NO_{2(g)} = Pb_{(s)} + SO_{2(g)} + \frac{1}{2} N_{2(g)},$$

(9) $$PbS_{(s)} + \frac{3}{2} NO_{2(g)} = PbO_{(s)} + SO_{2(g)} + \frac{3}{4} N_{2(g)},$$

(10) $$PbS_{(s)} + 2NO_{2(g)} = PbSO_{4(s)} + N_{2(g)}.$$

Calculul entalpiei libere standard, pentru reacțiile (8)...(10), s-a efectuat de asemenea pe baza valorilor constantelor termice ale reactanților :

h) $\Delta_R G_T^0 = -55\,702 + 2{,}39\,T \log T - 2{,}667.10^{-3} T^2 - 26{,}5\,T$,

i) $\Delta_R G_T^0 = -109\,062 - 0{,}215\,T \log T - 2{,}572.10^{-3} T^2 + 0{,}21\,T$,

j) $\Delta_R G_T^0 = -213\,591 - 4{,}47\,T \log T + 1{,}50.10^{-3} T^2 + 71{,}3\,T$.

Valorile obținute cu ajutorul acestor relații de calcul sînt reprezentate grafic în diagramele din fig. 3. Din aceste diagrame se observă că pînă la temperatura de 380 C, practic, pot avea loc toate reacțiile de mai sus.

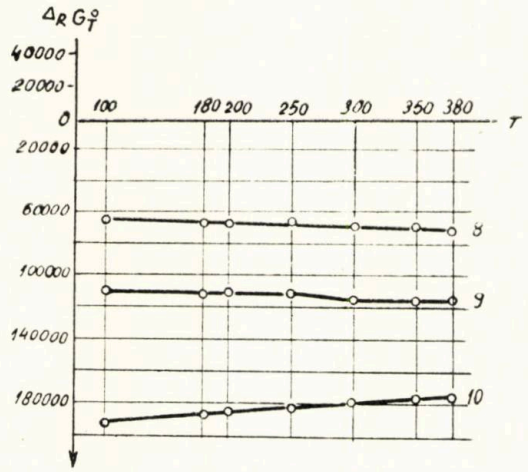


Fig. 3. — Valorile lui $\Delta_R G_T^0$ funcție de temperatură, pentru reacțiile (8), (9), (10).

Deoarece în literatura de specialitate sînt semnalate lucrările lui V e l e y [14] referitoare la efectul catalitic al ionului de clor asupra descompunerii NH_4NO_3, în experimentările noastre am adăugat azotatului de amoniu solid și clorură de sodiu solidă, în vederea provocării unor reacții mai rapide de descompunere și acționare a NH_4NO_3 asupra sulfurilor metalice. Despre reacțiile care au loc în cazul încălzirii amestecului NH_4NO_3 — NaCl s-au mai ocupat și K e e n a n și D i m i t r i a d e s [15], [10], care au propus următoarele mecanisme :

$$NH_4^+ + NO_3^- = NH_3 + HNO_3, \qquad 2\,HNO_3 = H_2NO_3^+ + NO_3^-,$$

$$H_2NO_3^+ = NO_2^+ + H_2O, \qquad NHO_3 + H_2O = H_3O^+ + NO_3^-,$$

$$NH_4^+ + HO = H_3O^+ + NH_3.$$

Acest mecanism al descompunerii indică posibilitatea oxidării ionului de clor și reducerii unor substituenți. Datele cinetice indică faptul că acest mecanism are loc prin intermediul unui radical și deci este posibil ca :

$$NO_2^+ + Cl^- = NO_2 + Cl.$$

Atomii de clor pot reacționa mai departe cu hidrogenul de la NH_4, prezent în concentrație mare, închizîndu-se astfel ciclul catalizator :

$Cl^- + NH_4^+ = NH_3 + HCl$ și $NH_3 + NO_2 = (O_2N.NH_3)^+ = NO_2 + H_3O^+$.

În aceste condiții părerea noastră este însă că înainte de apariția nitramidei, NO_2 format acționează oxidant-reducător asupra sulfurilor de metale grele conform reacțiilor amintite la calculul entalpiei sistemului (reacțiile (1)...(10)). Sîntem de asemenea de părere că HCl format acționează asupra celorlalți compuși mărind astfel cantitatea de substanțe solubile prin apariția de cloruri ale metalelor grele.

4. În continuare s-a determinat energia de activare E și ordinul de reacție x. În acest scop s-au luat în considerare lucrările lui Freeman și Carrol [17] care au arătat că dintr-o singură termogramă, pornind de la ecuația lui Arrhenius:

$$K = Ae^{-E/RT}$$

și cunoscînd pierderile în greutate, timpul și temperatura la care are loc pierderea respectivă, se pot obține valorile energiei de activare E. Se ajunge la o ecuație de forma:

$$\frac{\frac{-E}{2{,}303}\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r} = -x + \frac{\Delta \log \frac{dW}{dt}}{\Delta \log W_r},$$

unde: x — ordinul de reacție, E — energia de activare, $W_r = W_e - W$, W_e — pierderea totală în greutate la sfîrșitul reacției, W — pierderea în greutate la timpul t.

Determinările mărimilor dW și W_r s-au efectuat din termogramă.

Înscriind într-un grafic, în ordonată $\frac{\Delta \log dW/dt}{\Delta \log W_r}$ și în abscisă $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r}$ pentru transformările chimice care au loc atunci cînd sulfurile metalelor grele intră în reacție, cu și fără adaus de NaCl, se obțin drepte a căror tăietură pe ordonată furnizează valorile ordinului de reacție x.

Pentru analiza termică diferențială (ATD) s-a folosit un aparat Ugine — Eyrand — Setaram.

În fig. 4...9 sînt reprezentate curbele termogravimetrice și termodiferențiale ale amestecurilor sulfuri — azotat de amoniu și sulfuri — azotat de amoniu — clorură de sodiu.

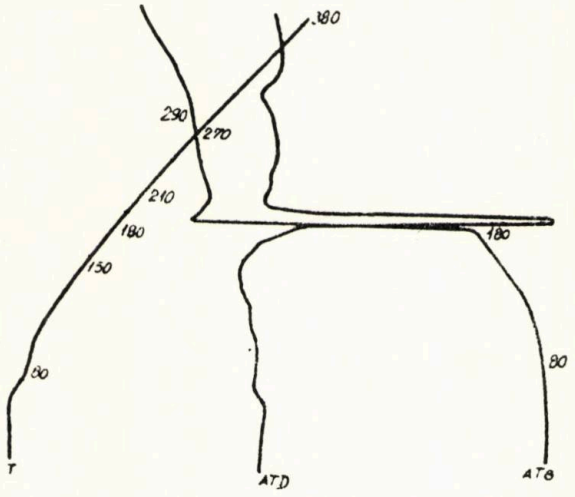


Fig. 4. — Curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale ale amestecului CuS — NH_4NO_3.

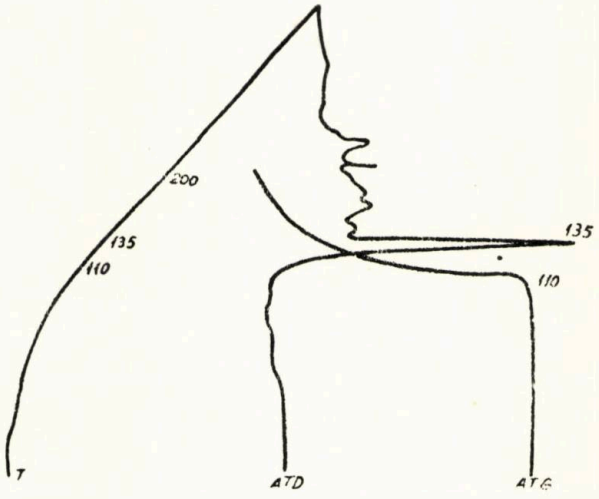


Fig. 5. — Curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale ale amestecului CuS — NH_4NO_3 — NaCl.

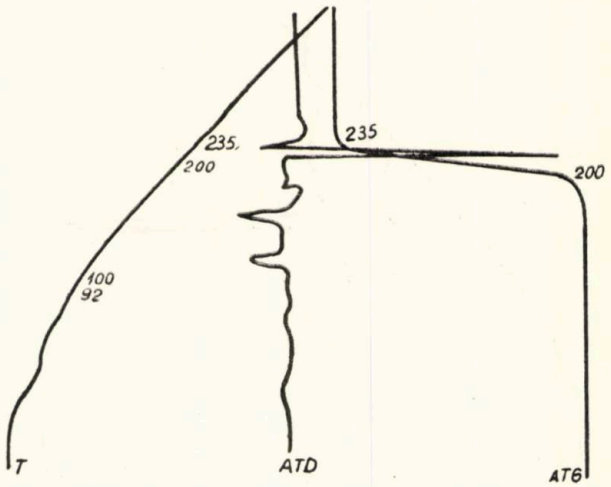


Fig. 6. — Curbele termogravimetrice și termodiferențiale ale amestecului ZnS — NH_4NO_3.

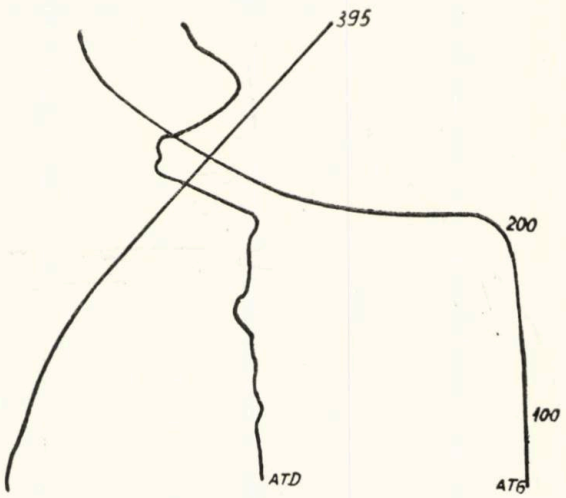


Fig. 7. — Curbele termogravimetrice și termodiferențiale ale amestecului ZnS — NH_4NO_3 — NaCl.

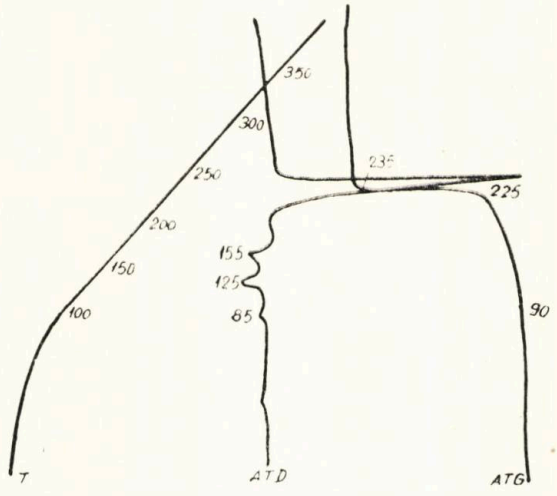


Fig. 8. — Curbele termogravimetrice și termodiferențiale ale amestecului PbS — NH_4NO_3.

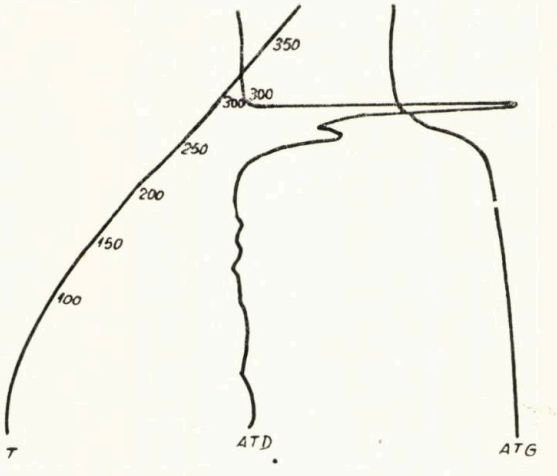


Fig. 9. — Curbele termogravimetrice și termodiferențiale ale amestecului PbS —NH_4NO_3 — NaCl.

În fig. 10...15 sînt redate curbele $\frac{\Delta \log dW/dt}{\Delta \log W_r}$ în funcție de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r}$ ale diverselor amestecuri studiate.

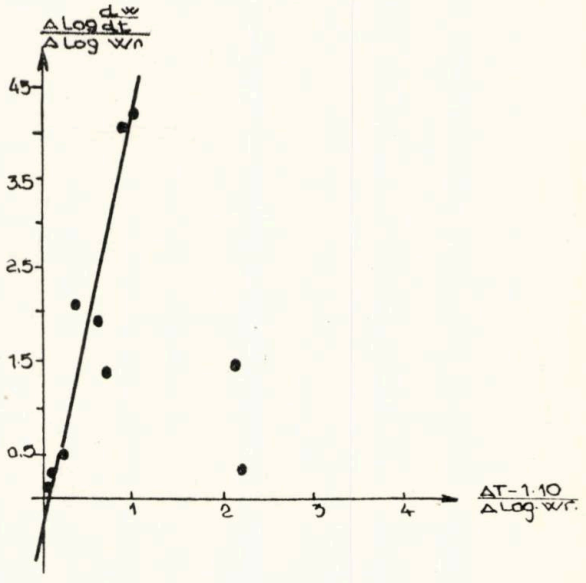


Fig. 10. — Curba dependenței funcției $\frac{\Delta \log dW/dt}{\Delta \log W_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r}$ a amestecului CuS — NH_4NO_3.

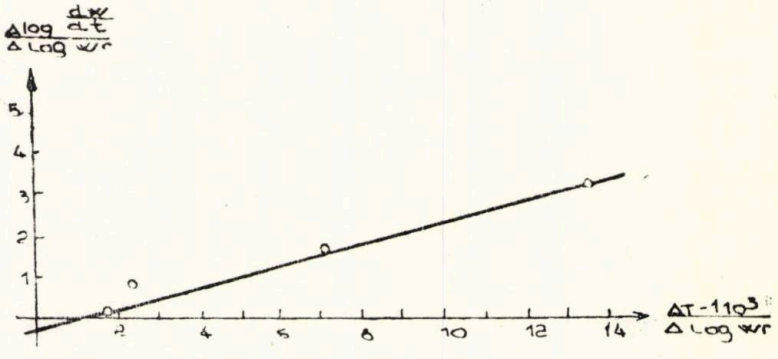


Fig. 11. — Curba dependenței funcției $\frac{\Delta \log dW/dt}{\Delta \log W_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r}$ a amestecului CuS — NH_4NO_3 — Na Cl.

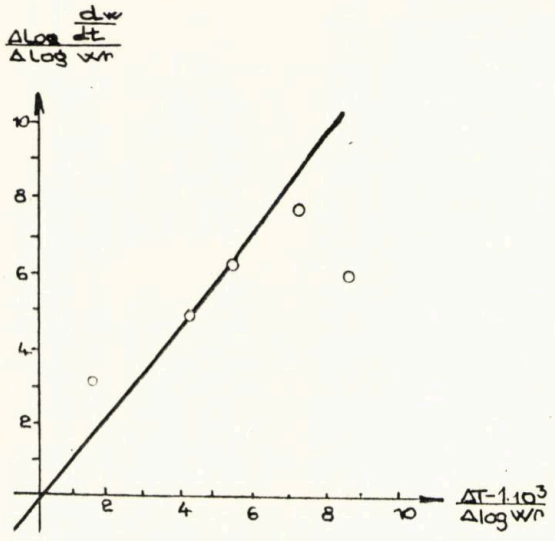


Fig. 12. — Curba dependenței funcției $\frac{\Delta \log dW/dt}{\Delta \log W_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r}$ a amestecului ZnS — NH_4NO_3.

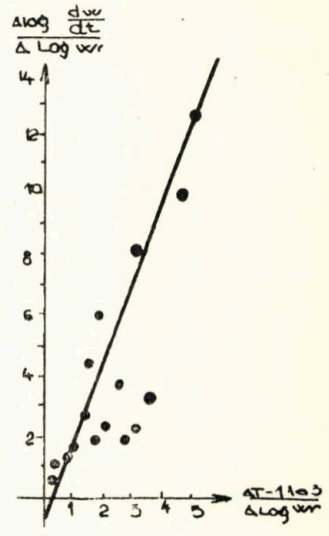


Fig. 13. — Curba dependenței funcției $\frac{\Delta \log dW/dt}{\Delta \log W_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r}$ a amestecului ZnS — NH_4NO_3 — NaCl.

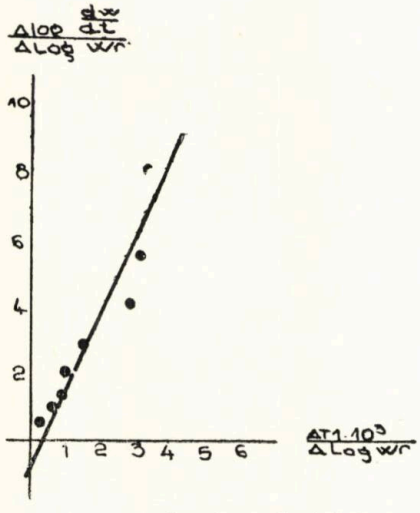


Fig. 14. — Curba dependenței funcției $\frac{\Delta \log dW/dt}{\Delta \log W_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r}$ a amestecului PbS — NH_4NO_3.

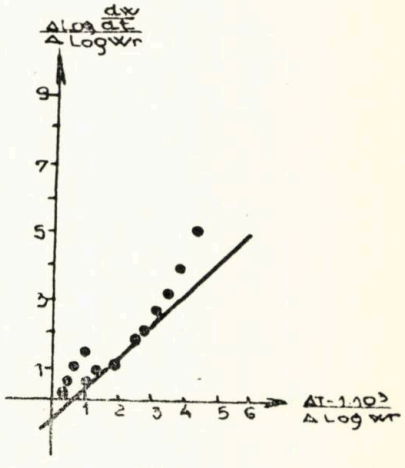


Fig. 15. — Curba dependenței funcției $\frac{\Delta \log dW/dt}{\Delta \log W_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r}$ a amestecului PbS — NH_4NO_3 — NaCl.

Valorile energiei de activare E corespunzătoare acestor reacții au fost calculate din ecuația (2), pentru punctele care determină dreptele din fig. 10...15. Valorile medii sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Componenți	Raport molar	Interval de temperatură °C	x	E kcal/mol
$CuS - NH_4NO_3$	1 : 1	20...160	0,35	20,873
$CuS - NH_4NO_3 - NaCl$	1 : 2 : 2	20...190	0,10	7,765
$ZnS - NH_4NO_3$	1 : 3	20...190	0,20	6,815
$ZnS - NH_4NO_3 - NaCl$	1 : 3 : 3	20...180	1,00	11,250
$PbS - NH_4NO_3$	1 : 1	20...180	0,65	10,485
$PbS - NH_4NO_3 - NaCl$	1 : 1 : 1	20...180	0,55	5,028

Din datele cuprinse în tabel se constată că :

a) cu excepția amestecului ZnS — NH_4NO_3, energia de activare este mai mare la amestecul MeS — NH_4NO_3 decît la amestecul MeS — NH_4NO_3 — NaCl ;

b) în cazul amestecurilor ZnS — NH_4NO_3 și PbS — NH_4NO_3, atît în absența cît și în prezența NaCl, valorile obținute pentru energiile de activare corespund, ca ordine de mărime, cu cele corespunzătoare reacțiilor chimice obișnuite ;

c) pe măsură ce raportul MeS — NH_4NO_3 crește energia de activare scade ;

d) pe măsură ce crește proporția de NaCl și NH_4NO_3, energia de activare crește de la 5 kcal/mol la 11 kcal/mol pentru amestecul ZnS — NH_4NO_3 — NaCl.

Concluzii

1. S-au propus reacțiile care au loc la încălzirea amestecurilor de sulfuri de Cu, Zn, Pb cu NH_4NO_3, cu și fără adaos de NaCl.

2. S-a calculat energia de activare și ordinul de reacție.

3. S-a arătat posibilitatea transformării sulfurilor, la temperaturi relativ joase, în produși parțial solubili sau insolubili, dar care pot fi prelucrați ulterior în vederea obținerii metalului.

Primită la 9 decembrie 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAPHIE

1. Поздняков В., Дрынкина С. Е., Сб. тр. *Комплексная обработка полиметаллического сырья*. Изд. Металлургия, 1965, 316—317.
2. Sanders H. L., J. Chem. Soc., **121**, 698 (1922).
3. David T. L., Abrams A., J. Am. Chem. Soc., **47**, 1043 (1925).
4. Friedman E., Bigelsein J., J. Chem. Phys., **18**, 693 (1950).
5. Wood B. J., Wise H., J. Chem. Phys., **23**, 693 (1955).
6. Rooser W. A., Inami S. H., Wise H., J. Phys. Chem. Ithaca, **67**, 1753 (1963).
7. Sikes W. S., Johnson R., Ch. Eng. Progress, 2, 66—71 (1963).
8. Розман Б., Тр. Ленингр. инст. инж., **25**, 290—306 (1958).
9. Guiochon G., Jacque L., C. r. Ac. Sci., Paris, **245**, 164 (1957).
10. Keenan A. S., Dimitriades B., J. Chem. Phys., **37**, 1538 (1962).
11. Barklay K. S., Crewe J. M., Smith E., Nature, **198**, 1054 (1963).
12. Ingold C. K., Millen D. T., J. Chem. Soc., 2612 (1950).
13. Baugan E. C., Bell R. P., Proc. R. Soc., **158 A**, 464 (1937).
14. Valey V. H., J. Chem. Soc., **43**, 370 (1883).
15. Keenan A. S., Dimitriades B., Trans. Faraday Soc., **57**, 1019 (1961).
16. Freeman E. S., Carroll B. B., J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).

ON THE SYSTEM LEAVY METAL (Cu, Zn, Pb) — AMMONIUM NITRATE

(Summary)

There were studied, from the theoretic point of view, the reaction that can take place when the sulphides of Cu, Zn, Pb are warmed with ammonium nitrate with and without any addition of sodium chloride. It was demonstrated the possibility that these reactions could take place at relatively low temperatures by calculating the standard free enthalpy.

Going on, it was calculated the activation energy by help of ATD and ATG and the reaction order for the indicated changes.

It was thus demonstrated the possibility of transformation of the sulphides, at relatively low temperatures, into partially, soluble or insolubles, but that could be afterwards processed in view of obtaining metal.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 661.424.3; 661.521

OBŢINEREA CONCOMITENTĂ A SULFATULUI DE SODIU ŞI A CLORURII DE AMONIU (I)

DE

C. CALISTRU, I. CURIEVICI şi CORNELIA LEONTE

1. Introducere

Dezvoltarea industriei anorganice în sensul creşterii enorme a capacităţilor de producţie şi diversificarea sortimentelor fabricate impune modificarea concepţiei asupra tehnologiilor clasice atît în domeniul produselor de mare tonaj, cît şi în acela al produselor de mic tonaj. În domeniul produselor de mare tonaj apare ca imediat necesară dezvoltarea procedeelor clasice, astfel încît să se realizeze valorificarea complexă şi cît mai completă a materiilor prime, evitîndu-se poluarea atmosferei sau apelor ; în domeniul produselor de mic tonaj se impune corespunzător modificarea tehnologiilor actuale sau elaborarea de noi tehnologii care să permită obţinerea gamei largi de produse solicitate, la puritatea impusă, cu preţuri de cost competitive cu acelea realizate într-o producţie mare [1]...[3].

Considerăm că una din cele mai eficiente căi pentru realizarea acestor deziderate este cuplarea, în cadrul unităţilor mari, a producţiei produselor de mare şi mic tonaj. În felul acesta se creează condiţii îmbunătăţite pentru o mai bună organizare a producţiei, prin gospodărirea judicioasă a materiilor prime şi materialelor, scăderea consumurilor specifice, creşterea productivităţii muncii, obţinîndu-se economii la preţul de cost al întregii producţii. În această direcţie ne-am propus ca, într-un grup de lucrări, să cercetăm posibilitatea obţinerii unor produse cu importanţă industrială prin valorificarea simultană a zăcămintelor naturale de clorură de sodiu, a gazelor naturale bogate în bioxid de carbon şi a deşeurilor de fosfoghips.

În acest sens propunem un procedeu ciclic, grefat pe procedeul sodei amoniacale, pentru obţinerea concomitentă a sulfatului de sodiu şi a clorurii de amoniu, utilizînd fosfoghips, clorură de sodiu şi carbonat de amoniu.

În 1903 încă, P. P. Fedoteev scria: „...Din punct de vedere pur chimic, eu nu pot considera „procedeul Solvay" ca o formă perfectă a metodei amoniacale. Mai rațională este metoda care utilizează clorura de sodiu pură (în soluție sau fază solidă) și bicarbonat de amoniu solid" [4]. Această idee a fost preluată și verificată experimental de către Glud și Lehman în 1924. Particularitatea acestei metode constă în faptul că se folosesc soluții saturate în care se introduc bicarbonatul de amoniu și clorura de sodiu solide, obținîndu-se bicarbonat de sodiu și clorură de amoniu, solide [5]. O metodă asemănătoare, indicată de Friedrich și prelucrată de I. I. Silberman, P. T. Ivanov și V. M. Fridman [6], a fost folosită pentru fabricarea sulfitului de sodiu și a clorurii de amoniu, utilizînd clorură de sodiu, bioxid de sulf și amoniac.

Naumann, Freeth și Cocksedge în patentele [7] propun obținerea sulfatului de sodiu și a clorurii de amoniu prin reacția de dublu schimb între sulfatul de amoniu și clorura de sodiu, separînd la temperatură ridicată sulfatul de sodiu, iar la temperatură scăzută clorura de amoniu.

În vederea stabilirii condițiilor de separare a sulfatului de sodiu și a clorurii de amoniu, cu posibilitatea refacerii ciclului, în lucrarea de față se prezintă metoda elaborată pentru obținerea acestora, plecînd de la sulfat de amoniu și clorură de sodiu, sub formă de săruri pure.

2. Partea experimentală

2.1. Conform principiilor metodelor ciclice, [8], [9], procedeul propus constă în adaosul reactanților în cantități și la temperaturi determinate, astfel încît să se asigure grade maxime de separare a produselor de reacție și refacerea integrală a compoziției soluției inițiale.

În vederea efectuării experiențelor s-au utilizat soluții saturate corespunzătoare sistemului clorură de amoniu — sulfat de sodiu — clorură de sodiu sau corespunzătoare sistemului clorură de amoniu — sulfat de sodiu.

S-a folosit o instalație obișnuită în vederea cercetării echilibrului procesului de cristalizare. Pentru fixarea compozițiilor inițiale ale soluțiilor s-au folosit datele referitoare la solubilitatea sistemelor de săruri [10].

La sfîrșitul experiențelor s-a determinat cantitatea și compoziția sulfatului de sodiu și a clorurii de amoniu care se obțin în diferite faze ale ciclului.

S-a căutat permanent să se realizeze un ciclu închis de cristalizare periodică a sulfatului de sodiu și a clorurii de amoniu. În lucrare nu se prezintă ciclurile și nici compozițiile soluțiilor care nu au dat rezultate favorabile.

Pentru realizarea ciclurilor s-a ținut seama de scăderea solubilității sulfatului de sodiu cu creșterea temperaturii deasupra punctului de transformare a decahidratului în sulfat anhidru, precum și de scăderea solubilității clorurii de amoniu la scăderea temperaturii. S-a ținut de asemenea seama de faptul că sulfatul de sodiu formează ușor soluții suprasaturate, cu timp de inducție mare, alegîndu-se în mod corespunzător gradul de suprasaturație și timpul necesar cristalizării.

Pentru a micșora intervalul temperaturilor de lucru și a obține substanțe cît mai pure s-au efectuat încercări cu soluții de diferite compoziții, modificîndu-se totodată și cantitatea de sulfat de amoniu, respectiv de clorură de sodiu introdusă în ciclu.

În urma încercărilor efectuate s-au stabilit două compoziții inițiale ca fiind cele mai favorabile și anume :

Soluția 1

NaCl	21,8 g la 100 g apă
NH_4Cl	16,6 g la 100 g apă
Na_2SO_4	14,2 g la 100 g apă
H_2O	100 g

Soluția cu această compoziție este saturată în toți componenții la 25°C.

Soluția 2

NH_4Cl	32,2 g la 100 g apă
Na_2SO_4	29,2 g la 100 g apă
H_2O	100 g

Această soluție este saturată la 32°C.

Tabelul 1 cuprinde o parte din datele referitoare la condițiile de prelucrare a soluției *1*.

La probele *1*...*5* s-a efectuat numai primul ciclu, deoarece diferențele dintre cantitățile teoretice și cele practice sînt mici. La proba *6* s-au efectuat cîteva cicluri ; diferențele dintre acestea fiind foarte mici nu au mai fost trecute în tabel.

Tabelul 1

Nr. probei	$(NH_4)_2SO_4$ adăugat g	NaCl adăugat g	Intervalul de temperatură °C	Na_2SO_4 separat		NH_4Cl separat	
				teoretic g	real g	teoretic g	real g
1	5	4,4	60...6	5,0	6,0	4,0	4,8
2	8	7,1	60...10	8,6	7,0	6,4	6,0
3	8	7,1	60...10	8,6	9,9	6,4	6,1
4	9	8,0	60...10	9,7	10,1	7,2	7,4
5	10	8,8	60...15	11,2	11,3	8,0	7,9
6	10	8,8	60...15	11,2	11,1	8,0	8,1

Sulfatul de amoniu s-a adăugat în toate probele după ce soluția inițială a fost adusă la 60°C. Se observă din tabel că la această temperatură cantitățile de sulfat de sodiu obținute în probele *1*...*4* sînt mai

mari decît cele teoretice datorită faptului că separarea a decurs timp de o oră și s-a evaporat o mică parte a apei din soluție. La probele *5*, *6* separarea s-a făcut numai timp de 20 min și cantitățile separate corespund satisfăcător cu cele teoretice. De asemenea, la probele *5*, *6* separarea clorurii de amoniu s-a putut realiza la o temperatură mai ridicată (15°C) datorită măririi cantității de sulfat de amoniu adăugată cît și introducerii, la 60°C, a unei părți din clorura de sodiu consumată în ciclu. La proba *1*, cantitatea de clorură de amoniu separată este mult mai mare decît cea teoretică datorită unei răciri prea intense.

În tabelul 2 se redă compoziția produselor solide obținute pentru aceleași probe.

Tabelul 2

Nr. probei	Sulfat de sodiu separat			Na_2SO_4 %	Clorură de amoniu separată			NH_4Cl %
	Na_2SO_4	NaCl	NH_4Cl		NH_4Cl	NaCl	Na_2SO_4	
1	6,00	0,27	0,25	92,7	4,80	0,41	0,30	87,0
2	7,04	0,25	0,28	93,5	6,00	0,34	0,39	89,0
3	9,92	0,36	0,56	91,5	6,12	0,31	0,25	91,7
4	10,11	0,48	0,42	92,0	7,41	—	—	—
5	11,31	0,06	0,36	96,7	7,91	0,28	0,15	95,0
6	11,12	0,06	0,03	99,0	8,10	0,03	0,06	99,0

Sulfatul de sodiu și clorura de amoniu obținute la separarea probelor *1...4* s-au uscat la trompa de apă la intervale diferite de timp. Probele *5*, *6* au fost spălate cu soluții saturate de sulfat de sodiu, respectiv clorură de amoniu.

Din datele indicate în tabelele 1 și 2 se constată că soluția *1* corespunde în condițiile indicate, mai ales în cazul probei *6*, realizării unui ciclu închis de cristalizare periodică a sulfatului de sodiu și clorurii de amoniu.

2.2. Procesul s-a realizat în modul următor: s-a preparat la temperatura de 25°C, soluția *1* corespunzătoare la 100 g apă, s-a încălzit la 60°C și apoi s-a introdus sub agitare continuă 10 g sulfat de amoniu; la aceeași temperatură se introduc 2,7 g clorură de sodiu și după 20 min se filtrează sulfatul de sodiu depus. La răcirea soluției, separarea clorurii de amoniu începe la 20°C. În timpul separării acesteia se adaugă 4,4 g clorură de sodiu. După separarea clorurii de amoniu la 15°C se aduce soluția la 25°C și se adaugă 1,75 g clorură de sodiu. Soluția obținută are concentrația inițială și deci ciclul poate reîncepe.

În tabelul 3 sînt trecute datele referitoare numai la două cicluri executate cu soluția *2*.

Tabelul 3

Nr. probei	$(NH_4)_2SO_4$ adăugat	NaCl adăugat	Intervalul de temperatură °C	Na_2SO_4 separat		NH_4Cl separat	
				teoretic g	real g	teoretic g	real g
1	5,3	4,7	60...38	5,7	6,1	4,3	4,1
2	5,3	4,7	60...38	5,7	5,9	4,3	4,2

Compoziţia fazelor solide separate este următoarea :

Sulfatul de sodiu	Na_2SO_4	6,10 g
	NH_4Cl	0,42 g
	NaCl	0,07 g
Clorura de amoniu	NH_4Cl	4,20 g
	Na_2SO_4	0,40 g
	NaCl	0,00 g

La ciclul 2 s-a făcut spălarea cu soluţie saturată de sulfat de sodiu, respectiv clorură de amoniu. Impurificarea produselor solide s-a dovedit neglijabilă.

Procesul efectuat cu soluţia *2* s-a desfăşurat astfel : s-a preparat cu 100 g apă o soluţie saturată de compoziţia *2* la temperatura de 32°C. S-a adus soluţia la 60°C, s-au adăugat 5,3 g sulfat de amoniu şi 4,7 g clorură de sodiu. După 30 min s-a filtrat sulfatul de sodiu separat. Filtratul s-a răcit la 38°C separîndu-se clorura de amoniu corespunzătoare sulfatului de amoniu adăugat.

3. Concluzii

1. S-a elaborat o metodă pentru obţinerea concomitentă a sulfatului de sodiu şi a clorurii de amoniu din sulfat de amoniu şi clorură de sodiu, preconizîndu-se astfel valorificarea simultană a clorurii de sodiu, carbonatului de amoniu şi fosfoghipsului.

2. S-au indicat condiţiile pentru realizarea unui ciclu închis de cristalizare periodică a sulfatului de sodiu şi a clorurii de amoniu.

3. S-a arătat că procesul poate fi condus în intervale de temperatură uşor de realizat, respectiv 60°...15°C şi 60°...32°C.

Primită la 18 aprilie 1970

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologia substanţelor anorganice
şi
Catedra de tehnologie chimică generală

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Revista de chimie, **20,** *1,* 1 (1969).
2. * * * Revista de chimie, **21,** *1,* 1 (1970).
3. Russel D. A., Agricultural Chemicals, **25,** *5,* 17 (1970).

4. Гессен И. И., *Очерки истории производства*. Госхимиздат, М., 1951.
5. Те-Пан-Хо, *Производство соды*. Госхимиздат, М., 1947.
6. Позин М. Е., *Технология минеральных солей*. Госхимиздат, М., 1961.
7. Ullmann F., *Encyclopädie der Technische Chemie*. Bd. **III**, 1932, 228.
8. Нагиеев М. Ф., *Теоретические основы рециркуляционных процессов в химии*. Изд. АН СССР, М., 1962.
9. Liddle C. J., British Chem. Eng., *1*, 64 (1970) ; Ibid., *3*, 349 (1970).
10. *** *Справочник по растворимости солевых систем*. Т. **I, II, IV**, Госхимиздат, М., 1954.

MÉTHODE DE FABRICATION SIMULTANÉE DU NATRIUM SULPHATE ET D'AMMONIUM CHLORIDE (I)

(Résumé)

En commencent une série de recherches concernant les possibilités de valorification simultanée des ressources naturelles de natrium chloride, de gaz carbonique et le déchet de phosphogipsum, on a élaboré une méthode de fabrication concomitante du natrium sulphate et d'ammonium chloride.

On indique les conditions pour réaliser un cycle complet de cristallisation, en conduisant le processus dans des domaines de température aisément réalisables, respectivement 60°...15°C et 60°...32°C.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. D. 512.83; 66.096

QUELQUES ASPECTS CONCERNANT L'EMPLOI DES RELATIONS D'APPROXIMATION ET D'INTERPOLATION PAR DES POLYNÔMES OBTENUS A L'AIDE DU DÉTERMINANT VANDERMONDE *)

PAR

I. BALASANIAN, TRAIAN G!OSAN et ŞT. IVĂŞCAN

La recherche expérimentale concernant un phénomène quelconque permet d'obtenir des résultats chiffriques à l'aide desquels on peut déduire la loi de dépendance entre les variables étudiées. Lorsqu'on poursuit la généralisation des résultats de la recherche, on doit mettre en corrélation les résultats expérimentaux sous la forme d'une équation qui représente sous une forme analytique la loi recherchée.

Dans un ouvrage antérieur [1] on a mis les fondements d'un nouvelle méthode pour déterminer les coefficients des équations empiriques lorsque celles-ci sont formes linéaires par rapport aux coefficients constants des séries de puissances :

$$y = a + bx + cx^2 + \ldots \tag{1}$$

La méthode admet un traitement systématique par l'emploi des déterminants du type Vandermonde. Pour les équations à n termes on peut écrire :

$$\Delta = \begin{vmatrix} y & 1 & x & x^2 & \ldots & x^{n-1} \\ y_1 & 1 & x_1 & x_1^2 & \ldots & x_1^{n-1} \\ y_2 & 1 & x_2 & x_2^2 & \ldots & x_2^{n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & V_n & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ y_n & 1 & x_n & x_n^2 & \ldots & x_n^{n-1} \end{vmatrix} . \tag{2}$$

*) Présentée lors de la session scientifique de l'Institut Polytechnique, Jassy, 2—4 juillet 1970.

Les coefficients de cette équation sont justement les constantes $a, b, c, \ldots$

Pour des intervalles suffisamment petits on peut considérer uniquement les premiers trois termes de l'équation (1). On obtient alors :

$$\Delta = \begin{vmatrix} y & 1 & x & x^2 \\ y_1 & 1 & x_1 & x_1^2 \\ y_2 & 1 & x_2 & x_2^2 \\ y_3 & 1 & x_3 & x_3^2 \end{vmatrix}. \tag{3}$$

Le mineur de y est un déterminant Vandermonde :

$$V_3 = \Delta_{11} = (x_2 - x_1)(x_3 - x_1)(x_3 - x_2). \tag{4}$$

En développant le déterminant Δ selon la première ligne on obtient une relation d'approximation qui est justement la série de puissances cherchée :

$$y = \frac{1}{V_3}[\Delta_{12} - \Delta_{13}x + \Delta_{14}x^2], \tag{5}$$

où Δ_{12}, Δ_{13} et Δ_{14} sont les mineurs de l'équation (3) correspondant à la première ligne et dont les expressions sont :

$$\Delta_{12} = y_1 x_2 x_3(x_3 - x_2) - y_2 x_1 x_3(x_3 - x_1) + y_3 x_1 x_2(x_2 - x_1),$$
$$\Delta_{13} = y_1(x_3 - x_2)(x_3 + x_2) - y_2(x_3 - x_1)(x_3 + x_1) + y_3(x_2 - x_1)(x_2 + x_1),$$
$$\Delta_{14} = y_1(x_3 - x_2) - y_2(x_3 - x_1) + y_3(x_2 - x_1).$$

En remplaçant dans (5) et en identifiant avec l'équation (1) il résulte les expressions ci-dessous pour les coefficients a, b et c :

$$\begin{cases} a = y_1 \dfrac{x_2 x_3}{(x_2 - x_1)(x_3 - x_1)} - y_2 \dfrac{x_1 x_3}{(x_2 - x_1)(x_3 - x_2)} + y_3 \dfrac{x_1 x_2}{(x_3 - x_2)(x_3 - x_1)}, \\ b = -y_1 \dfrac{x_2 + x_3}{(x_2 - x_1)(x_5 - x_1)} + y_2 \dfrac{x_1 + x_3}{(x_2 - x_1)(x_3 - x_2)} - y_3 \dfrac{x_1 + x_2}{(x_3 - x_2)(x_3 + x_1)}, \\ c = \dfrac{y_1}{(x_2 - x_1)(x_3 - x_1)} - \dfrac{y_2}{(x_2 - x_1)(x_3 - x_2)} + \dfrac{y_3}{(x_3 - x_2)(x_2 - x_1)}. \end{cases} \tag{6}$$

On peut remarquer immédiatement que, par rapport à la méthode des moindres carrés, que la littérature indique comme la plus exacte, la méthode du déterminant Vandermonde présente un volume restreint de calculs.

La transcription matricielle de l'équation permet l'emploi des machines chiffriques à calculer.

Si, en particulier, les intervalles sont tels que $x_3-x_2=x_2-x_1=\Delta x=1$ l'équation empirique devient :

$$y=\frac{1}{2}y_1x_2x_3-y_2x_1x_3+\frac{1}{2}y_3x_1x_2+\left[-\frac{1}{2}y_1(x_2+x_3)+y_2(x_1+x_3)-\right.$$
$$\left.-\frac{1}{2}y_3(x_1+x_2)\right]x+\left[\frac{1}{2}y_1-y_2+\frac{1}{2}y_3\right]x^2. \tag{7}$$

Un autre avantage de l'emploi de la technique du déterminant Vandermonde est celui que dans les situations où les intervalles $[x_i, x_{i-1}]$ sont égaux on économise du temps en déplaçant l'origine des axes de coordonnées de (0,0) dans un autre point.

Pour les équations à trois termes on changera l'origine de (0,0) en (y_2, x_2). Les nouvelles coordonnées seront $x'=(x-x_2)/\Delta x$ et $y'=y-y_2$. Dans ces conditions l'équation (3) devient :

$$\begin{vmatrix} y' & 1 & x' & (x')^2 \\ y'_1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ y'_3 & 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}=0 \tag{8}$$

ou

$$\begin{vmatrix} y' & x' & (x')^2 \\ y'_1 & -1 & 1 \\ y'_3 & 1 & 1 \end{vmatrix}=0. \tag{9}$$

La résolution de l'équation (9) par rapport à y' est très facile et conduit à :

$$y'=\frac{1}{2}[(y'_1-y'_3)x'-(y'_1+y'_3)x'^2]. \tag{10}$$

En substituant les valeurs de y' et x' on obtient l'équation empirique cherchée.

En particulier pour une abscisse à $s-p$ *points* $(x_s, x_{s+1},\ldots, x_{p-1}, x_p)$, situés à des intervalles égaux Δx on prendra l'origine des axes de coordonnées dans le point (y_q, x_q), $(p<q<s)$. Les nouvelles coordonnées seront : $x'=(x-x_q)/\Delta x$ et $y'=y-y_q$. Dans ces conditions il résulte un déterminant Δ' ayant une autre structure que le déterminant Δ, à savoir :

$$(11)\quad \Delta' = \begin{vmatrix} y' & 1 & x' & (x')^2 & \dots & (x')^{s-p} \\ y'_p & 1 & (-1)(q-p) & (-1)^2(q-p)^2 & & (-1)^{s-p}(q-p)^{s-p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y'_{q-3} & 1 & -3 & 9 & \dots & (-1)^{s-p_3}s-p \\ y'_{q-2} & 1 & -2 & 4 & \dots & (-1)^{s-p_2}s-p \\ y'_{q-1} & 1 & -1 & 1 & \dots & (-1)^{s-p_1}s-p \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ y'_{q+1} & 1 & 1 & 1 & \dots & 1^{s-p} \\ y'_{q+2} & 1 & 2 & 4 & \dots & 2^{s-p} \\ y'_{q+3} & 1 & 3 & 9 & \dots & 3^{s-p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y'_s & 1 & s-q & (s-q)^2 & \dots & (s-q)^{s-p} \end{vmatrix}$$

On observe que le déterminant Vandermonde est contenu dans le déterminant Δ'. Il figure dans la partie inférieure du déterminant Δ'. Si l'on choisit l'origine q dans l'intervalle $[p, s]$ les éléments du type Vandermonde sont plus ou moins représentés dans le cadre du déterminant Δ' On remarque aussi une certaine symétrie de la distribution des éléments dans le déterminant Δ' par rapport à la ligne q. Dans ce cas on considère $s - q = q - p$.

Le déterminant Δ' est évidemment égal au déterminant :

$$(12)\quad \Delta'' = \begin{vmatrix} y' & x' & (x')^2 & \dots & (x')^{s-p} \\ y'_p & (-1)(q-p) & (-1)^2(q-p)^2 & \dots & (-1)^{s-p}(q-p)^{s-p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y'_{q-3} & -3 & 3^2 & \dots & (-1)^{s-p_3}s-p \\ y'_{q-2} & -2 & 2^2 & \dots & (-1)^{s-p_2}s-p \\ y'_{q-1} & -1 & 1 & \dots & (-1)^{s-p_1}s-p \\ y'_{q+1} & 1 & 1 & \dots & 1^{s-p} \\ y'_{q+2} & 2 & 2^2 & \dots & 2^{s-p} \\ y'_{q+3} & 3 & 3^2 & \dots & 3^{s-p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ y'_s & s-q & (s-q)^2 & \dots & (s-q)^{s-p} \end{vmatrix}$$

Ce déterminant maintient a son tour les éléments du déterminant du type Vandermonde. Grâce à sa structure systématique le déterminant peut être toujours facilement constitué.

Si l'on poursuit à obtenir une relation de calcul par approximation avec le déterminant Δ'' , les seuls éléments qu'on modifie sont ceux de la première colonne. Cet aspect suggère l'idée de former une seule fois un déterminant Δ'' aussi complet que possible et d'employer pour chaque cas le déterminant particulier qui nous intéresse.

Le développment de ce déterminant selon la première ligne conduit à une relation d'approximation, tandis que le développement selon la première colonne conduit à une relation d'interpolation.

Pour démontrer d'une manière complète les avantages de cette méthode on emploiera l'exemple donné par O. Florea et O. Smigelschi [12]. Un essai expérimental de déterminer la capacité de production d'un moulin à billes en fonction du nombre de tours a donné les résultats expérimentaux contenus dans la tableau 1.

Tableau 1

Tours/heure	140	240	650
Capacité de production w, [t/h]	4,0	5,0	7,0

On exige l'expression mathématique de la dépendance.

Les auteurs résolvent le problème par la méthode graphique, la méthode des emploiera l'exemple donné par O. Florea et O. Smigelschi [2]. Un essai expéa la forme $w = an^b$. Les calculs conduisent aux valeurs contenues dans le tableau 2.

Tableau 2

	Méthode graphique	Méthode des moyennes	Méthodes des moindres carrés
a	0,668	0,707	0,72
b	0,366	0,3542	0,35
Équation empirique	$w = 0{,}668\ n^{0{,}366}$	$w = 0{,}707\ n^{0{,}3542}$	$w = 0{,}72\ n^{0{,}35}$

En considérant une dépendance de la forme $w = a + bn + cn^2$ la méthode du déterminant Vandermonde conduit aux valeurs suivantes :

$$a = 2{,}263, \quad b = 1{,}382.10^{-2} \quad c = -1{,}004.10^{-5}$$

et par conséquent

$$w = 2{,}263 + 1{,}382.10^{-2}n - 1{,}009.10^{-5}n^2.$$

On peut vérifier la concordance avec les données initiales des équations empiriques établies, dans le tableau 3.

Tableau 3

w	n	$w_g^{*)}$	$w_m^{**)}$	$w_p^{***)}$	$w_w^{****)}$
4,0	140	4,09	4,07	4,03	4,0018
5,0	240	4,95	4,93	4,93	5,0038
7,0	650	7,30	7,0	7,0	7,021

*) selon la méthode graphique,
**) selon la méthode des moyennes,
***) selon la méthode des moindres carrés,
****) selon la méthode du déterminant Vandermonde.

On y remarque que les meilleurs résultats sont obtenus à l'aide du déterminant Vandermonde.

Conclusions

Le principal avantage de l'emploi des formules d'approximation ou d'interpolation se basant sur l'emploi des déterminants du type Vandermonde consiste dans la manière systématique de déduction et d'effectuation des opérations et la concordance avec les données initiales des valeurs calculées avec l'équation empirique établie.

Reçue le 17 fevrier 1971

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Technologie des substances anorganiques
et
Chaire d'Énergétique

BIBLIOGRAPHIE

1. Giosan Tr., Voicu M., Bul. Inst. polit. Iași, **XVI (XX)**, *3—4*, s. III, 13 (1970).
2. Florea O., Smigelschi O., *Calcule de operații și utilaje din industria chimică*. Ed. Tehn., București, 1966.
3. Worttring A. G., Geffner J., *Prelucrarea datelor experimentale*, (traduit de l'anglais). Ed. Tehn., Buc., 1959.
4. Pic Gh., *Algebră superioară*. E.D.P., Buc. 1966.

CÎTEVA ASPECTE PRIVIND UTILIZAREA RELAȚIILOR DE APROXIMARE ȘI DE INTERPOLARE PRIN POLINOAME OBȚINUTE CU DETERMINANTUL VANDERMONDE

(Rezumat)

Se studiază modul în care poate fi utilizat determinantul Vandermonde la stabilirea relațiilor de aproximare și interpolare prin polinoame. Folosirea acestor relații prezintă avantajul că, prezentate sub această formă, calculele pot fi efectuate pe mașini de calcul cifrice.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secția II
CHIMIE

C. Z. 543.878;669.2

MODELAREA PROCESULUI DE ARDERE A CONCENTRATELOR DE MOLIBDENIT *)

DE

C. CALISTRU, I. GRIGORIU, CAROLINA HAGIU, I. BALASANIAN
și H. ANASTASE

1. Introducere

Literatura consacrată prelucrării concentratelor de molibdenit este extrem de săracă. Abia în ultima vreme în literatură sînt descrise unele scheme tehnologice, foarte sumar și incomplet.

Pe baza datelor existente s-au clasificat schemele tehnologice folosite pentru prelucrarea concentratelor de molibdenit în trei grupe :

a) Prăjirea oxidantă a concentratului în strat mobil sau fluidizat, cu obținerea cenușii în stare solidă.

b) Prăjirea oxidantă a concentratului în strat de suspensie, cu obținerea cenușii în faza lichidă.

c) Procedee bazate pe efectuarea simultană a oxidării sulfurii și legării oxidului de carbonat de sodiu.

Procedeele de prelucrare a concentratelor de molibdenit din prima grupă sînt larg utilizate [1]...[4]. Cu toate acestea, în literatură sînt puține date referitoare la mecanismul macrocinetic și la stabilirea ecuațiilor modelelor matematice ale procesului de prăjire oxidantă a concentratelor de molibdenit.

V. I. Deev și V. I. Smirnov [5] au cercetat cinetica oxidării molibdenitului la temperaturi cuprinse între 300°...650°C, stabilind că procesul se desfășoară în două domenii : un domeniu cinetic pînă la temperatura de 400°C și un domeniu de transfer, peste această temperatură.

A. N. Zelikman și G. M. Voldman [6] au cercetat cinetica oxidării concentratului de molibdenit în strat fluidizat în intervalul de temperatură 550°...650°C. În acest interval autorii stabilesc că procesul de oxidare se desfășoară în domeniul cinetic.

Noi ne-am propus studiul macrocineticii procesului de oxidare a concentratului de molibdenit în condițiile stratului fix și, pe cît posibil, în condițiile granulei.

---

*) Prezentată la sesiunea științifică jubiliară „700 de ani de activitate minieră în bazinul Băița-Bihor", orașul dr. Petru Groza, 8—10 octombrie 1970.

2. Mecanismul și modelarea macrocinetică a procesului

Procesul de oxidare a concentratului de molibdenit este un proces chimic industrial tip adsorbție, reacție chimică, formare și creștere de germeni [7].

Ecuația caracteristică a procesului este :

$$[MoS_2 + A''_{1[\ ]s}]_s + [O_2 + A''_2]_g = [MoO_3 + A''_{1[\ ]s}]_s + [SO_2 + O_2 + A''_2]_g,$$

unde : $A''_{1[\ ]s}$ — ceilalți componenți ai concentratului de molibdenit. $A''_{2[\ ]s}$ — ceilalți componenți ai aerului în cazul cînd se neglijează sublimarea MoS_2.

Schema structurii procesului este reprezentată în fig. 1.

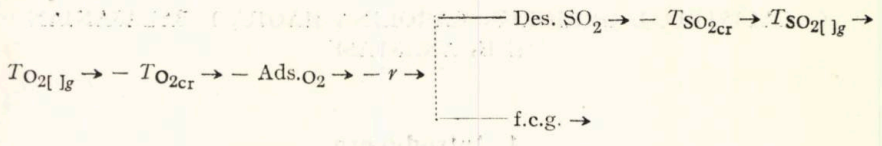


Fig. 1.— Structura procesului

Conform structurii procesului sînt posibile următoarele modele macrocinetice : a) transferul oxigenului prin faza gazoasă ; b) transferul oxigenului prin crusta de MoO_3 ; c) adsorbția O_2 — desorbția SO_2 ; d) reacția superficială ; e) formarea și creșterea germenilor de MoO_3.

Ecuațiile diferențiale ale modelelor macrocinetice sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Modelul macrocinetic	Ecuația diferențială a modelului macrocinetic
1	Transferul oxigenului prin faza gazoasă	$-\frac{dn_{O_2}}{S d\tau} = K^g_{tr} C^g_{O_2}$
2	Transferul oxigenului prin crusta de MoO_3	$-\frac{dn_{O_2}}{S d\tau} = D_{O_2} \frac{dC_{O_2}}{dr}$
3	Reacția superficială, adsorbție—desorbție, formare și creștere de germeni	$-\frac{dn_{O_2}}{S d\tau} = K_r C^m_{O_2}$

3. Metodica cercetării experimentale

Determinările experimentale au fost efectuate în instalaţia experimentală prezentată în fig. 2.

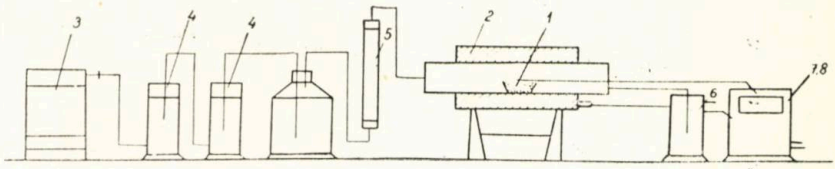


Fig. 2. — Instalaţia experimentală : *1* — luntriţe, *2* — cuptor tubular, *3* — ventilator, *4* — vas cu clorură de calciu, *5* — rotametru, *6* — vas de absorbţie, *7* — autotransformator, *8* — termoregulator.

Reactorul este un cuptor tubular, încălzit cu o rezistenţă electrică. Proba de molibdenit se introduce în reactor cu ajutorul luntriţelor. Temperatura, în zona unde se află luntriţa, s-a reglat cu ajutorul unui termoregulator. Aerul purificat este trimis în instalaţie cu ajutorul unui ventilator de laborator. Debitul de aer se menţine constant prin intermediul unui rotametru. Pentru fiecare probă s-a determinat Mo transformat în MoO_3. S-a lucrat cu o granulaţie $0{,}1 < \varphi < 0{,}2$. Stratul de molibdenit din luntriţă a fost foarte subţire, pentru a permite folosirea modelului granulei la descrierea matematică a procesului. Curbele cinetice obţinute sînt reprezentate în fig. 3.

4. Interpretarea rezultatelor experimentale

Datele experimentale au fost interpretate prin studiul influenţei temperaturii asupra vitezei procesului cît şi prin metoda integrală.

Pentru a pune în evidenţă influenţa temperaturii s-a construit diagrama lg $1/\tau$ funcţie de $1/T$, reprezentată în fig. 4.

Curbele prezentate în fig. 4 arată că energia aparentă de activare nu variază cu temperatura dar se modifică odată cu gradul de transformare, ceea ce indică posibilitatea ca un proces chimic să se desfăşoare după mai multe modele macrocinetice.

Pentru clarificarea mecanismului procesului de oxidare a concentratului de molibdenit, rezultatele experimentale au fost de asemenea interpretate folosind metoda integrală. În acest scop s-a realizat descrierea matematică a procesului, folosind bilanţul granulei [8]. Pentru modelele macrocinetice posibile s-au stabilit ecuaţiile diferenţiale şi integrale, prezentate în tabelul 2.

S-a verificat valabilitatea modelelor trasîndu-se diagramele respective. În fig. 5 sînt trasate diagramele corespunzătoare ecuaţiei integrale pentru modelul macrocinetic transferul oxigenului prin faza gazoasă.

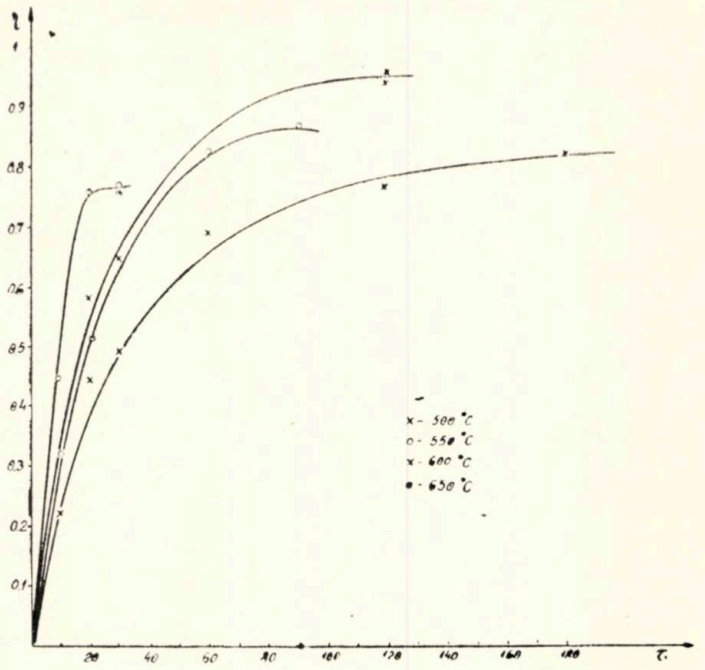


Fig. 3. — Variația gradului de transformare a Mo în MoO_3, funcție de timp și temperatură.

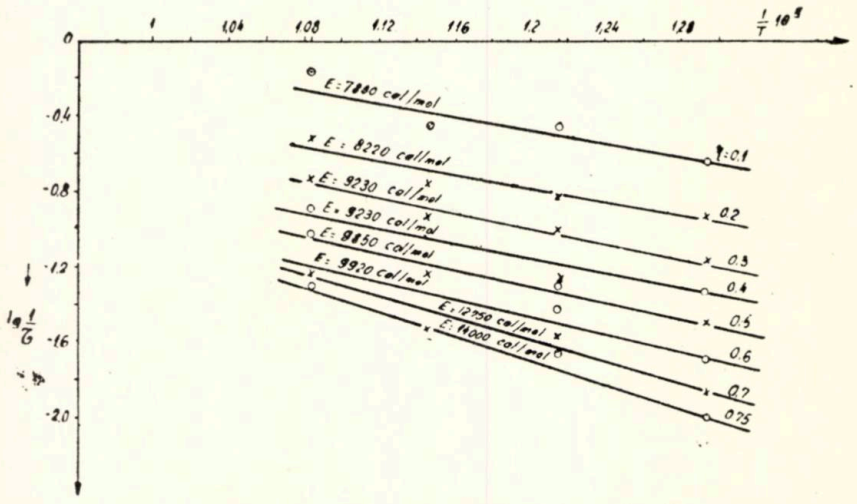


Fig. 4. — Diagrama lg $1/\eta$ funcție de $1/T$.

Tabelul 2

Nr. crt.	Modelul macrocinetic	Ecuația diferențială a modelului matematic	Ecuația integrală a modelului matematic
1.	Transferul O_2 prin faza gazoasă a) $C^g_{O_2}=(C^g_{O_2})_{mediu}=\text{const.}$	$\frac{1}{3}\rho^{\star}_{MoS_2}R(1-\eta^{2/3})\,d\eta=\frac{2}{7}K^g_{tr}C^g_{O_2}\,d\tau$	$1-(1-\eta)^{1/3}=K\tau,\qquad K=\frac{2}{7}\cdot\frac{K^g_{tr}C^g_{O_2}}{\rho^{\star}R}$
	b) $C^g_{O_2}\neq\text{const.}$	$\frac{1}{3}\rho^{\star}_{MoS_2}(1-\eta)^{-2/3}d\eta=$ $=\frac{2}{7}K^g_{tr}\left(C^0_{O_2}-\frac{7}{2}\cdot\frac{n^0_{MoS_2}}{V_g}\eta\right)d\tau$	$\tau=\frac{7}{6}\cdot\frac{\rho^{\star}_{MoS_2}R}{K^g_{tr}}\underbrace{\int_0^{\eta}\frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}\left(C^0_{O_2}-\frac{7}{2}\cdot\frac{n^0_{MoS_2}}{V_g}\eta\right)}}_{[I^{\eta}_0]_1}$
2.	Transferul O_2 prin crusta de MoO_3 a) $\Delta C_{O_2}=\text{const.}$	$\frac{7}{6}\rho^{\star}_{MoS_2}R\left[\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}}-1\right]d\eta=D_{O_2}\Delta C_{O_2}d\tau$	$1-3(1-\eta)^{2/3}+2(1-\eta)=K\tau,\qquad K=\frac{6}{7}\cdot\frac{D_{O_2}\Delta C_{O_2}}{\rho^{\star}R^2}$
	b) $\Delta C_{O_2}\neq\text{const.}$	$\frac{1}{3}R^2\left[1-\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}}\right]d\eta=$ $=-\frac{D_{O_2}n^0_{MoS_2}}{\rho^{\star}_{MoS_2}V_g}(\eta^e-\eta)d\tau$	$\tau=\frac{1}{3}\cdot\frac{R^2}{B}\left[\underbrace{\int_0^{\eta}\frac{d\eta}{(1-\eta)^{1/3}(\eta^e-\eta)}}_{[I^{\eta}_0]_2}+\ln\frac{\eta^e-\eta}{\eta}\right],$ $B=\frac{D_{O_2}n^0_{MoS_2}}{\rho^{\star}_{MoS_2}V_g}$
3.	Reacția superficială sau alt proces de transformare a) $(-r_{MoS_2})=\text{const.}$	$\frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}}=\frac{3(-r_{MoS_2})}{\rho^{\star}_{MoS_2}R}d\tau$	$1-(1-\eta)^{1/3}=K\tau,\qquad K=-\frac{r_{MoS_2}}{\rho^{\star}_{MoS_2}}R$
	b) $(-r_{MoS_2})\neq\text{const.}=K_rC^m_{O_2}$	$\frac{\rho^{\star}_{MoS_2}R}{3(1-\eta)^{2/3}}\cdot\frac{d\eta}{d\tau}=K_rC^m_{O_2}$	$\tau=\frac{\rho^{\star}_{MoS_2}R}{3K_r}\int_0^{\eta}\frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}\left(C^0_{O_2}-\frac{7}{2}\cdot\frac{n^0_{MoS_2}}{V_g}\eta\right)^m}$ Pentru $m=1$, se obține $[I^{\eta}_0]_1$

Se constată că modelul este verificat la toate temperaturile, pentru $\eta = 0...0{,}6$.

În fig. 6 s-au trasat diagramele corespunzătoare ecuaţiei integrale pentru modelul macrocinetic transferul oxigenului prin crusta de MoO_3. Modelul este verificat pentru $\eta > 0{,}6$.

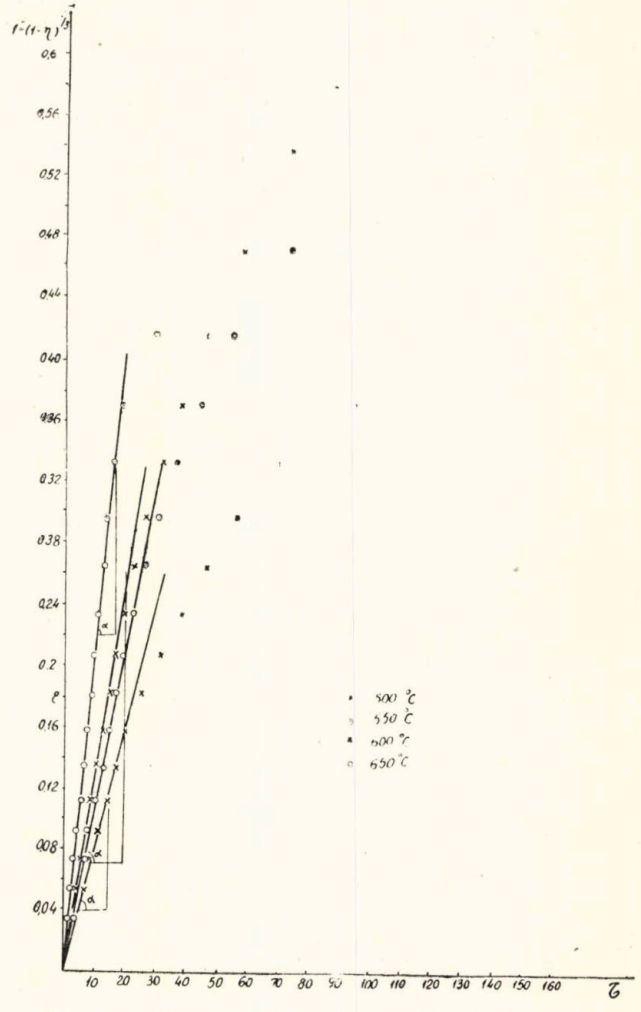


Fig. 5. — Diagrama 1 — $(1-\tau)^{1/3}$ funcţie de τ.

Cercetările noastre arată că procesul de oxidare a concentratelor de molibdenit se desfăşoară după două modele macrocinetice: transferul oxigenului prin faza gazoasă şi transferul oxigenului prin

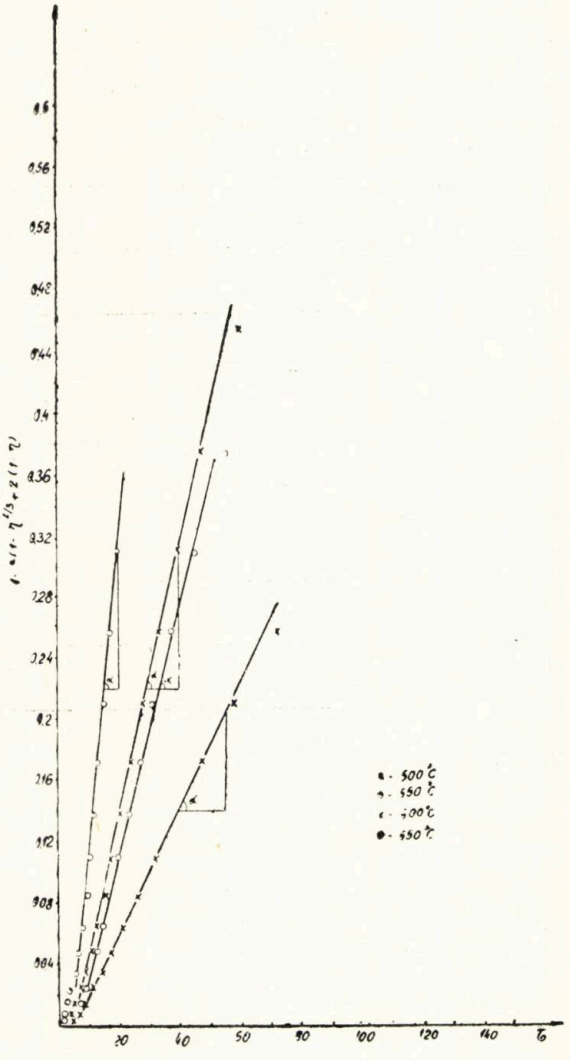


Fig. 6. — Diagrama $1 - 3(1 - \eta)^{2/3} + 2(1 - \eta)$ în funcţie de τ.

crusta de MoO_3. Pentru cele două modele macrocinetice s-au stabilit ecuațiile cinetice ale procesului, folosind diagramele din fig. 5 și 6. Aceste ecuații sînt prezentate în tabelele 3 și 4.

Tabelul 3

Temperatura °C	Ecuația cinetică
500	$1-(1-\eta)^{1/3} = 0{,}00798\ \tau$
550	$1-(1-\eta)^{1/3} = 0{,}00103\ \tau$
600	$1-(1-\eta)^{1/3} = 0{,}0121\ \tau$
650	$1-(1-\eta)^{1/3} = 0{,}02\ \tau$

Tabelul 4

Temperatura °C	Ecuația cinetică
500	$1-3(1-\eta)^{2/3} + 2(1-\eta) = 0{,}00406\ \tau$
550	$1-3(1-\eta)^{2/3} + 2(1-\eta) = 0{,}0084\ \tau$
600	$1-3(1-\eta)^{2/3} + 2(1-\eta) = 0{,}00875\ \tau$
650	$1-3(1-\eta)^{2/3} + 2(1-\eta) = 0{,}02\ \tau$

5. Concluzii

1. S-a studiat cinetica procesului de oxidare a concentratului de molibdenit folosind modelarea macrocinetică.

2. S-au stabilit modelele macrocinetice posibile ale procesului de oxidare a concentratului de molibdenit.

3. S-au stabilit modelele macrocinetice după care se desfășoară procesul de oxidare a concentratului de molibdenit în condițiile cercetate.

4. Pentru modelele macrocinetice posibile s-au stabilit ecuațiile diferențiale și integrale ale modelelor matematice, folosind bilanțul granulei.

5. Pentru condițiile în care s-au efectuat experimentările, s-au stabilit ecuațiile cinetice ale procesului.

Notații

n_{O_2} — numărul de moli de oxigen,
S — suprafața de reacție,
τ — timpul,
K_{tr}^{g} — coeficient parțial de transfer,
$C_{O_2}^{g}$ — concentrația oxigenului în volumul fazei gazoase,
$C_{O_2}^{0}$ — concentrația inițială a oxigenului,
D_{O_2} — coeficientul de difuzie a oxigenului prin crusta de oxid,
$n_{MoS_2}^{0}$ — numărul de moli inițiali de MoS_2,
K_r — constanta vitezei reacției superficiale,
η, η^e — gradul de transformare al componentului util la un moment dat și la echilibru,
R — raza inițială a granulei,
$\rho^{\star} = \bar{x}_{MoS_2}^{0} \rho_g / M_{MoS_2}$ — densitatea molară a MoS_2,
ρ_g — densitatea reală a granulei de molibdenit,
M_{MoS_2} — masa molară a MoS_2,
$\Delta C_{O_2} = C_{O_2}^{g} - C_{O_2}^{0}$,
$r_{MoS_2} = \frac{dn_{MoS_2}}{S d\tau}$ — viteza reacției superficiale sau a altui proces de transformare,

$$[I_0^{\eta}]_1 = \left| \frac{1}{\sqrt[3]{b}} \left[\frac{1}{6\sqrt[3]{c}} \ln \frac{[\sqrt[3]{b(1-\eta)} - \sqrt[3]{c}]^2}{\sqrt[3]{b(1-\eta)^2} + \sqrt[3]{cb\,(1-\eta)} + \sqrt[3]{c^2}} - \frac{\sqrt{3}}{3\sqrt[3]{c^2}} \operatorname{arc\,tg}^2 \frac{\sqrt[3]{b(1-\eta)} + \sqrt[3]{c}}{\sqrt{3}\sqrt[3]{c}} \right] \right|_0^{\eta}$$

$$c = a - b, \qquad a = C_{O_2}^{0}, \qquad b = \frac{7}{2} \cdot \frac{n_{MoS_2}^{0}}{V_g};$$

$$[I_0^{\eta}]_2 = \frac{2}{3\sqrt{1-\eta^e}} \ln \left| \sqrt[3]{\frac{1-\eta}{1-\eta^e}} - 1 \right|_0^{\eta} + \frac{1}{3\sqrt{1-\eta^e}} \ln \left[\sqrt[3]{\left(\frac{1-\eta}{1-\eta^e}\right)^2} + \sqrt[3]{\frac{1-\eta}{1-\eta^e}} + 1 \right] +$$

$$+ \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{arc\,tg} \left[\frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt[3]{\frac{1-\eta}{1-\eta^e}} + 1 \right].$$

Primită la 15 februarie 1971

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice

BIBLIOGRAFIE

1. Pascal P., *Nouveau traité de Chimie Minérale.* T. **XIV,** Masson et Cie, Paris, 1959.
2. Ullmann, *Enzyclopädie der technischen Chemie.* Bd. **12,** München-Berlin, 1961.
3. Schreiter W., *Metale rare,* (trad. din l. germană). Ed. Tehn., Buc., 1966.
4. Northcott, Metallurgy of rares metals. *5* (1960).
5. Деев В. И., Смирнов В. И., Изв БУЗ, Цветная металлургия, *4, 3,* 43 (1961).
6. Зеликман А. В., Вольдман Г. М., Изв. БУЗ, Цветная металлургия **11,** *4* 71 (1968).

7. Calistru C., Leonte C., Ind. Chim. Belge, C.R. du XXXVI-e Congres International de Chimie Industrielle. Nr. special, **32**, 756 (1967).
8. Calistru C., Grigoriu I., *Modelarea procesului chimic industrial de ardere a piritelor*. Comunicare prezentată la al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială, București, 1970.

MODÉLAGE DU PROCESSUS D'OXYDATION DU MOLYBDÉNITE

(Résumé)

On a étudié la macrocinétique du processus d'oxydation du molybdénite dans les conditions qui permettent la description mathématique du processus en utilisant le modèle du granule. On a établi les modèles macrocinétiques selon lesquels a lieu le processus dans les conditions recherchées : transfert d'O_2 par phase gazeuse et transfert d'O_2 par croûte des oxydes. En utilisant le bilan du granule on a établi les équations différentielles et intégralles des modèles mathématiques, équations qui permettent la description mathématique du processus.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secţia II
CHIMIE

D. K. 620.193.4

BEITRAG ZUR KORROSION DES EISENS IN SAUERSTOFFHALTIGEN NEUTRALEN BIS ALKALISCHEN LÖSUNGEN

VON

ŞT. IVĂŞCANU

1. Vorwort

Die Untersuchungen über die Grundvorgänge der Korrosion des Eisens haben in dem letzten Jahrzehnten schnelle Fortschritte gemacht, weil dieses Metall eine grosse Bedeutung als Baumaterial hat.

Termodinamisch, das Verhalten des Eisens wird in Lösungen mit pH-Wert zwischen 0 und 14 durch P o u r b a i x-Diagramm sehr klar gezeigt [1]. Es handelt sich im Diagramme, auf deren Koordinaten pH-Wert und Elektrodenpotential aufgetragen sind. Sie enthalten die chemischen und elektrochemischen Gleichgewichtskurven eines Systems Metall—Lösung und grenzen die Bedingungen ab, unter denen man Imunität, Korrosion oder Passivität erwarten kann.

Das vereinfachte P o u r b a i x-Diagramm für Eisen ist in Abb. 1 angegeben.

Die Auflösung von Eisen in nicht oxydirenden Säuren verläuft unter Wasserstoffentwicklung und beruht auf dem einfachen Ladungsaustausch :

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2H, \quad (2H \rightarrow H_2).$$

Im Gebiete der neutralen oder nahezu neutralen Lösungen vollzieht sich der Reaktionsverlauf nach den Gleichungen :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \text{ (Anode)}, \quad O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- \text{ (Kathode)}.$$

In alkalischen sauerstoffhaltigen Lösungen passivieren sich Eisen und unlegierte Stähle spontan.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten des Eisens bei der anodischen Auflösung unter galvanostatischen Bedingungen in neutralen bis alkalischen Lösungen mit pH-Wert konstant untersucht.

In diesen Lösungen und Bedingungen existieren unterhalb einer bestimmten Stromstärke aktive und passive Oberflächenbereiche nebeneinander. Die aufgetragenen Polarisationskurven sollen diese Bereiche

wiedergeben sowie die eintretenden Umwandlungen während des Polarisations.

Es gibt mehrere Systeme wie Blei in einer Chromatlösung oder Zink in einer Phosphatlösung, die bei anodischen Auflösung unter galvanostatischen Bedingungen aktive und passive Oberflächenbereiche nebeneinander bilden. In diesen Fällen kann die gezeigte Lochfrasskorrosion quantitativ behandeln, wenn bestimmte Bedingungen berücksichtigen [2]...[4].

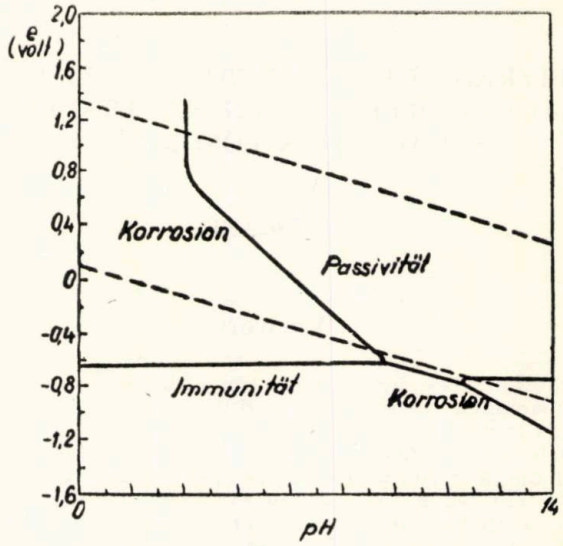


Abb. 1. — Vereinfachtes P o u r b a i x-Diagramm für Eisen.

2. Experimenteller Teil

Die Versuche wurden an einer Eisenelektrode in einer Ammoniumchlorid Lösung (0,1 m NH_4Cl p.a.) mit folgenden pH-Werten : 7 ; 7,5 und 7,9, bei $t = 22°C$ und bei konstanter Rührung durchgeführt. Die eingegebene Potentialwerte sind auf die Kalomelelektrode bezogen. Abb. 2 zeigt die für Strom und Potentialmessung die verwendete Umlaufapparatur in Seitenansicht und im Querschnitt.

Konvektion in der Zelle wurde durch das aufsteigende Luft erzeugt so dass die Sauerstoffkonzentration in der Lösung immer konstant war. Die Abbildung des Zellquerschnittes zeigt die Anordung der Elektroden. Die aktive Oberfläche der Arbeitselektrode (Eisen) war immer konstant (0,3 cm^2). Der Rest war vollständig mit Lack (Uhu hart) abgedeckt. Um die pH-Werte zu kontrolieren und auch E.K.M. zu messen, wurde ein

Knick-Potentiometer benutzt. Die galvanostatischen Bedingungen wurden mit einem Jasslie-Potentiostat realisiert. Um eine reproduzierbare Glatheit der Elektrodenoberfläche zu erhalten, wurde die Elektrode vor jedem Versuch geschmirgelt.

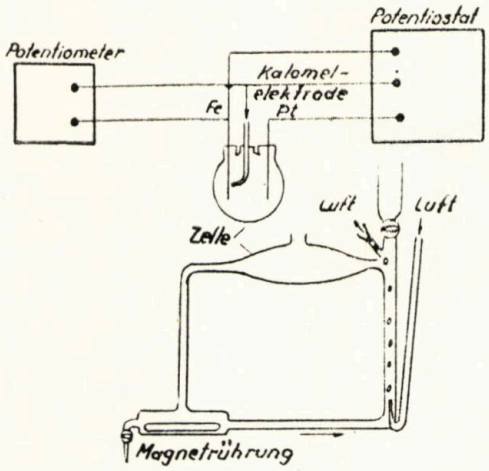


Abb. 2. — Apparatur zur Untersuchung.

Die Bestimmungen bestanden aus einer Reihe von E.K.M. bzw. Potentialmessungen für verschiedene Stromstärke (Stromdichte). Die notwendige Zeit war für jeden Versuch sehr lang, weil die Einstellung des stationären Zustandes im aktiven—passiven Bereich sehr langsam stabilisiert wurde. Erhöht man im Bereich der Koexistenz aktiver und passiver Gebiete den Strom, so steigt die Spannung zunächst, fällt jedoch während einer Wartezeit von etwa 3 Stunden wieder auf den konstanten Wert zurück. Im aktiven Gebiet zeigt die Polarisationskurve die Eisenauflösung, weil die gesamte Elektrodenoberfläche activ ist (über Punkt *A*, Abb. 5).

3. Diskussion der Ergebnisse

Schematisch, Korrosion des Eisens in sauerstoffhaltigen neutralen Lösungen ist in Abb. 3 skizziert.

Die Bildung des Hydroxids ist möglich, weil die beiden Ionen Fe^{2+} und OH^- diffundieren. Wo sie zusammentreffen, fällt sofort Eisen (II) hydroxid aus, das bei ausreichend vorhandenem Sauerstoff zu Eisen (III) hydroxid oxydiert wird. Da die Diffusion sich innerhalb der Diffusionsschichtdicke abspielt, kann dies nur innerhalb dieser Diffusionsschicht vonstatten geben, wie die Abb. 4 *a*, *b* zeigt.

Die Bildung der Eisen-Verbindung ist möglich an einem Punkt a vor der Elektrodenoberfläche aber das hängt von den Geschwindigkeiten der Ionen Fe^{2+} und OH^- ab. Wenn der Abstand a Null wird, fällt das Eisenhydroxid an der Oberfläche selbst aus. In diesem Fall wird

$$i_{OH^-} \rightarrow i_{OH^-_{max}}.$$

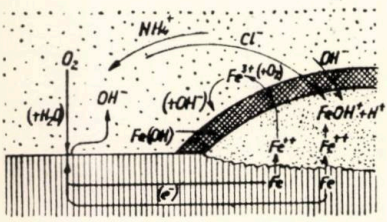


Abb. 3. — Schema des Mechanismus der Korrosion.

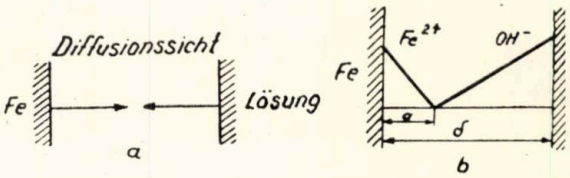


Abb. 4. — Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs.

Die Stromdichte—Spannungs-Kurven (Abb. 5) zeigen, dass das Elektrodenpotential einem konstanten Wert unabhängig vom äusseren Strom nur in einem bestimmten Bereich hat. In diesem Bereich ist die

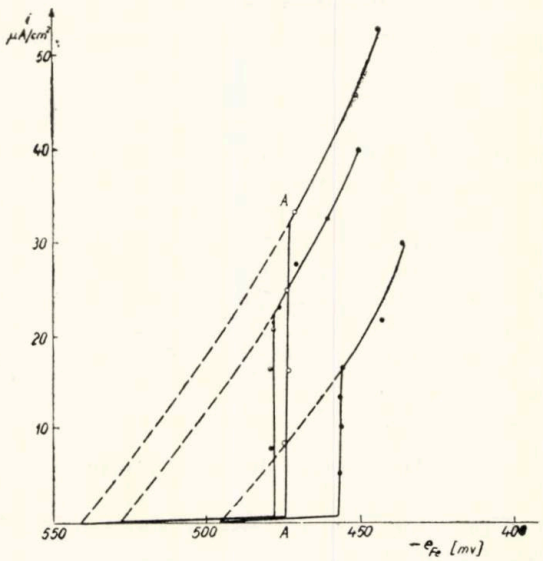


Abb. 5. — Stromdichte — Spannungs-Kurven einer Eisenelektrode in Ammonium-chloridlösung.

Eisenelektrode teilweise aktiv (Gerade AA). Dass in den Bereichen, in welchen das Potential einen konstanten Wert annimmt, tatsächlich aktive und passive Bereiche koexisteren, ist daran erkennbar, dass an be-

stimmten Stellen der Elektrodenoberfläche braunes Eisenhydroxid ausfällt. Weil die Leitfähigkeit der Lösung gross ist, sind die Potentialabfälle in der Lösung sehr klein (und auch Potentialabfälle in der Elektrode). Damit ist das Elektrodenpotential an allen Stellen der Elektrode gleich gross, unabhängig davon, ob man an aktiven oder passiven Bereichen misst, es wird durch die aktiven Bereiche allein bestimmt. Natürlich mit steigendem pH-Wert sinken die aktiven Bereiche. Im Gegenteil ungenugendes Alkalinisieren eines Elektrolyten kann unter diesen Umständen statt zur erwünschten völligen Passivierung des Eisens zum Lochfrass führen, und damit zu einer Erscheinungsform der Korrosion, die weit unangenehmer ist als die relativ langsame gleichmassige Abtragung der völlig aktiven Elektrode.

Unter galvanostatischen Bedingungen soll die aktive Oberfläche S_A proportional dem von aussen angelegten Strom sein [5] :

(1) $$I = FS_A i_{OH^-_{max}}$$

bzw.

(1') $$S_A = \frac{I}{Fi_{OH^-_{max}}}, \quad F\text{—Faraday-Konstante.}$$

Abb. 6 *a* und *b* zeigt die Abhängigkeit der aktiven Fläche vom angelegten Strom *I*. Zur Bestimmung der aktiven Fläche wurde die Elektrode bei bestimmten Stromstärken *I* nach Einstellung des stationären

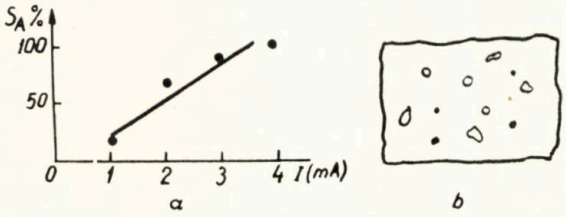


Abb. 6. — Aktive Fläche als Funktion des durch die Elektrode fliessenden gesamten Stromes.

Zustandes aus der Zelle genommen und photographiert. Schliesslich wurde die Anteil der aktiven Fläche durch Auswiegen der ausgeschnittenen Teile aus der vergrösserten Aufnahme gemessen. Die Ergebnisse bestätigen die Gleichung (1').

4. Schlussfolgerungen

Die Versuche bezüglich des Eisenverhaltens in neutralen bis alkalischen Lösungen unter galvanostatischen Bedingungen zeigen dass :

1. Das Potential hat im Bereich der Koexistenz aktiver und passiver Gebiete einen konstanten, vom Strom unabhängigen Wert.

2. Die Grösse der aktiven Bereiche ist proportional dem angelegten anodischen Strom.

Eingegangen am 17. Dezember 1970

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für Technologie
der anorganischen Substanzen

LITERATURVERZEICHNIS

1. Pourbaix M., *Atlas d'Équilibres Électrochimiques.* Gauthiers-Villars, Paris, 1963.
2. Kaesche H., Z. Phys. Chem., N.F., **34,** 14 (1962).
3. Schwenk W., Corrosion Sci., **3,** 107 (1963).
4. Rickert H., Holzäpfel G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **70,** 171 (1966).
5. Rickert H., Holzäpfel G., Werkstoffe u. Korrosion, **17,** 5, 376 (1966).

CONTRIBUȚII LA COROZIUNEA FIERULUI ÎN SOLUȚII NEUTRE ȘI SLAB ALCALINE CARE CONȚIN OXIGEN

(Rezumat)

Se cercetează comportarea fierului în soluții neutre și slab alcaline care conțin oxigen, în condiții galvanostatice. În urma experiențelor întreprinse rezultă că în condițiile unei agitări și a unor valori constante ale concentrației în oxigen și a pH-ului în soluția de clorură de amoniu, potențialul de electrod este independent de intensitatea curentului aplicat în domeniul activ—pasiv. De asemenea se constată că între intensitatea curentului anodic aplicat și zonele active de pe suprafața electrodului există o relație liniară.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. D. 537.311.33

LE MÉCANISME DE LA CONDUCTIVITÉ DANS LES SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES PAR L'EFFET DU TUNNEL

PAR

CRISTOFOR I. SIMIONESCU
membre de l'Académie de la Republique Socialiste de Roumanie

et

KIM TAL-HEN

Il est bien connu la fait que la relation qui existe entre la conductivité et la température est valable même pour les semiconducteurs organiques, à savoir :

$$Q = Q_0 e^{-E/RT}.$$

Si l'on utilise le mécanisme de la zone de conductivité, la quantité E (l'énergie d'activation) este donnée par la différence énergetique Q qui existe entre la zone de la conductivité et celle de la valence. Mais le mécanisme de la conductivité pour les semiconducteurs organiques impose encore quelques commentaires.

Si nous supposons que les électrons se déplacent entre les molécules par l'effet du tunnel, les résultats expérimentaux peuvent s'expliquer aisément.

Le déplacement électronique entre les molécules par l'effet du tunnel peut être considéré qu'il découle selon le mécanisme suivant : entre deux molécules voisines il y a une barière énergetique, parce que au fur et à mesure que la distance entre l'électron et la molécule augmente, sa énergie augmente également. C'est-à-dire nous en utilisons le modèle semiquantique (fig. 1). On peut admettre aussi que l'énergie des électrons des molécules en état cristallin (ou amorfe) est la même que celle des molécules isolées. Ces hypothèses sont vérifiées expérimentalement [1].

On peut admettre aussi, que le déplacement des électrons parmis les molécules, par l'effet du tunnel, se réalise sur le premier niveau éner-

gétique excité (singlet ou triplet). Ainsi le nombre des électrons qui se déplacent entres les molécules par l'effet du tunnel est proportionnel avec le nombre total des électrons situés sur le premier niveau excité.

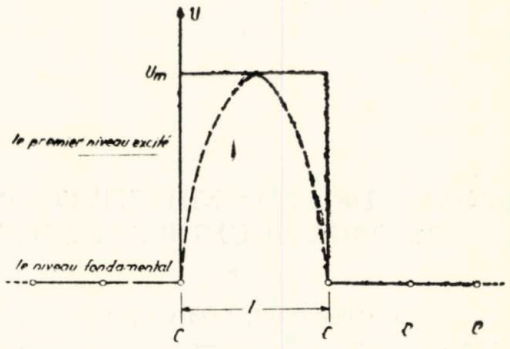


Fig. 1

Le nombre total des électrons déplacés sur le premier niveau excité peut être calculé à l'aide du procédé suivant : les électrons se deplacent du dernier niveau occupé jusqu'au premier niveau libre. Ainsi sur le dernier niveau occupé vient de paraître un „vide". Les électrons du niveau excité „descendent" jusqu'à leur état fondamental. On réalise ainsi un équilibre. Le processus peut être considéré comme une réaction chimique du type :

$$(e) + (g) \rightleftarrows (eg),$$

ou (eg) correspond à l'état fondamental. Si l'on en considère E_{ex}, le premier niveau, la constante d'équilibre de la réaction $K(T)$ est la suivante :

$$K(T) = \frac{F(e)\,F(g)}{F(eg)}\,e^{-E_{ex}/kT}, \tag{1}$$

ou $F(e)$, $F(g)$ et $F(eg)$ représentent les sommes pour les états respectifs (e), (g), (eg). La quantité $F(e)\,F(g)/F(eg)$ est indépendente de la température et on l'a noté par K_0 ; ainsi

$$K(T) = K_0\,e^{-E_{ex}/kT}. \tag{2}$$

Entre la constante d'équilibre et les concentrations il y a la relation :

$$K(T) = \frac{|(e)||(g)|}{|(eg)|},$$

où $|(eg)|$ est le nombre des électrons dans l'état fondamental, dans le cas de l'équilibre, et peut être considéré, en première approximation, comme le nombre total des électrons en tenant compte que le nombre des électrons excités est plus petit que le nombre total (N). Par conséquent $|(eg)|$ peut être considéré constant. Conformément à la relation $|(eg)| = |(g)|$ on peut admettre :

$$|(e)| = K\,e^{-E_{ex}/2kT}, \tag{3}$$

où

$$K = (NK_0)^{1/2}.$$

Pour des raisons de commodité nous désignons $|(e)|$ par n_e et K par n_0, c'est-à-dire :

$$n_e = n_0\,e^{-E_{ex}/2kT}. \tag{4}$$

Le nombre des „électrons éffectifs" déplacés parmis les molécules par l'effet du tunnel est donné par :

$$n_e^{ef} = n_0 D\,e^{-E_{ex}/2kT}, \tag{5}$$

où

$$D = D_0\,e^{-2\sqrt{2\mu(U_m - E_{ex})}\,l/h} \tag{6}$$

représente le coefficient de l'effet du tunnel, avec

$$D_0 = \frac{16\,(U_m - E_{ex})/E_{ex}}{\{1 + [(U_m - E_{ex})/E_{ex}]\}^2}; \tag{7}$$

ici l représente la distance entre les molécules.

Pour $U_m - E_{ex} \simeq 10$ ev et $l = 1$ Å, $D = e^{-1}$. Ici D est indépendent de la température. Seulement un nombre n_e^{ef} d'électrons participent à la conductivité :

$$Q = Q_0\,e^{-E_{ex}/2kT},$$

où $Q_0 = eUDn_0$; U représente la mobilité des électrons.

Il faut donc admettre que l'énergie d'activation est reliée par le premier niveau énergetique excité de la molécule isolée. C'est-à-dire que E_0 caractérise la molécule isolée. À la lumière de ces résultats on peut s'expliquer aisément l'égalité existente entre l'énergie d'activation expérimentale et l'énergie de la première transition (triplet ou singlet) [2], [3].

D'autre part cette théorie semble être en concordance avec les résultats expérimentaux qui suggèrent que les différents états cristallins ont des énergies d'activation identiques, mais des conductivités différentes

[4]. C'est-à-dire que les différents états cristallins ont des valeurs différentes pour U_m et I et par conséquent des valeurs différentes pour Q_0, mais E_{ex} n'est pas modifié car il résulte de l'énergie de la molécule isolée.

Jusqu'ici nous avons admis que la barière possède l'allure _| |_. Si nous utilisons la courbe potentielle réele (désignée par des lignes pointillées sur la fig. 1), il faut rempiacer $2\sqrt{2\mu(U_m - E_{ex}) - I}$ par $2\sqrt{2\mu[U(x) - E_{ex}]}\,dx$. Mais $\sqrt{2\mu[U(x) - E_{ex}]}\,dx$ est indépendent de la température et ainsi ne se modifie pas. On peut observer donc que nous sommes arrivés au même résultat dans le cas d'une courbe potentielle et pour l'approximation admise dans le cas antérieur. Évidemment cette modification influence la valeur de la conductivité.

Il faut souligner, enfin, que nous avons étudié le mécanisme de conductivité comme un mécanisme possible pour un semiconducteur organique mais pas pour un semiconducteur polimère-organique.

Reçue le 1 mars 1969

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de macromolécules naturelles et synthétiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Brennan W. D. et alc., *Organic Semiconductors.* Proc. Intern. Ind. Confer.
2. Northorp D. C., Simpson O., Proc. Roy. Soc., **A 234,** 123 (1956).
3. Rosenberg B., J. Chem. Phys, **29**, 1108 (1958).
4 * * * *Органические полупроводники.* Изд. АН СССР, М., 1963.

MECANISMUL DE CONDUCTIVITATE
ÎN SEMICONDUCTORII ORGANICI PRIN EFECTUL TUNEL

(Rezumat)

Se prezintă mecanismul conductivității semiconductorilor organici prin efectul tunel, obținîndu-se un rezultat care concordă cu relația experimentală $Q = Q_0 e^{-Ea/2RT}$. Modelul prezentat nu se referă, însă, la polimerii semiconductori.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secţia II
CHIMIE

УДК 678-13

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ МОНОМЕРА НА ПРОТЕКАНИЕ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

С. И. ТРАХТЕНБЕРГ, Р. Н. КОРОСТЫЛЕВА и Р. В. ВИЗГЕРТ

Выяснение закономерностей прививки на полиакриламид (ПАА) для мономеров различной химической природы имеет практическое значение, т. к. открывает возможность более широкого применения продуктов реакции. Кроме того, знание этих закономерностей может дать указания на механизм процесса.

В настоящей работе рассмотрены некоторые вопросы прививки полимерных цепей различных по химической природе мономеров на ПАА.

Привитую сополимеризацию осуществляли по способу, описанному в авторском свидетельстве [1]. Например, в реакционный сосуд загружали 113,3 в.ч. 3%-го водного раствора технического ПАА (содержание азота 17,2%), 356,6 в.ч. дистиллированной воды, 12,0 в.ч. 3%-го водного раствора персульфата аммония, 2,1 в.ч. 25%-го раствора аммиака, 16,0 в ч. свежеперегнанного метилакрилата (т.к. 80°... 82°С) (МА) и перемешивали при температуре 18°...25°С в течение 10 мин, нагревали реакционную смесь до 95°...98°С и перемешивали при этой температуре 40...60 мин до исчезновения запаха мономера.

Во всех опытах соотношение реагентов оставалось постоянным, менялся лишь мономер.

Продукты реакции представляют собой устойчивые однородные водные дисперсии. Свойства этих дисперсий и состав продуктов реакций определяли по методикам, описанным в работе [2].

В таблице 1 показано, как изменяется конверсия мономеров в зависимости от их растворимости в воде (соотношение ПАА : мономер равно 1 : 3).

Из таблицы 1 видно, что в принятых условиях проведения реакции конверсия мономеров — 96...98%. Несколько ниже превращение метилакрилата — около 87%. Сопоставление данных о раслределении моно-

Таблица 1

Превращение мономеров в зависимости от их растворимости в воде

Мономер	Растворимость в воде при 20°C % [3], [4]	Распределение мономера в исходной реакционной смеси % от в введенного мономера		Конверсия мономера %
		Водный раствор	Диспергированный мономер	
Акрилонитрил	7,3	100,0	0,0	98,7
Метилакрилат	5,45	100,0	0,0	86,6
Винилацетат	2,5	83,3	16,7	97,8
Метилметакрилат	1,1	36,7	63,3	96,1
Стирол *)	0,0125	0,043	99,057	96,3

*) Соотношение ПАА: стирол равно 1 : 2,6.

мера в исходной реакционной смеси, рассчитанное на основании растворимости в воде (при расчете принято, что ПАА не влияет на растворимость мономеров в воде), говорит о независимости конверсии мономеров от места его нахождения в исходной реакционной смеси.

Эффективность прививки зависит от химической природы мономера (таблица 2).

Таблица 2

Эффективность прививки и химическая природа мономера
(соотношение ПАА: мономер равно 1 : 3).

Мономер	Количество полимера, привитого по ПАА %	Общее количество образовавшегося полимера %	Коэффициент прививания *)	Энергия активации роста цепи при 60°C, E_p ккал/моль [5]	Константа скорости роста цепи K_p при 60°C
Метилакрилат	54,6	86,6	0,63	3,7	1 260
Метилметакрилат	29,7	96,1	0,31	4 ,	575
Стирол **)	16,2	96,3	0,17	7,25	178

*) [Коэффициента прививания] – отношение количества полимера, привитого на ПАА, ко всему количеству образовавшегося при реакции полимера (гомополимер плюс полимер привитый на ПАА).

**) Соотношение ПАА : стирол равно 1 : 2,6.

Из таблицы 2 следует, что независимо от используемого мономера в системе протекают две реакции — гомополимеризации и привитой сополимеризации. Однако, химическая природа мономера существенно сказывается на эффективность привитой сополимеризации. С увеличением энергии активации роста цепи и с уменьшением константы скорости роста цепи начинает преобладать реакция гомополимеризации. Ранее нами было показано, что процессу привитой сополимеризации предшествует образование макрорадикалов ПАА, которые ответственны за процесс прививки; гомополимеризация мономеров инициируется радикалами персульфата. Т.к. процессы протекают в одинаковых для всех мономеров условиях, преобладание одного направления реакции над другим зависит от конкуренции между макрорадикалами ПАА и радикалами персульфата за инициирование полимеризации. В связи с этим можно считать, что данные об эффективности прививки различных мономеров на ПАА характеризуют относительные реакционные способности радикалов ПАА и персульфата в реакции инициирования полимеризации. Уменьшение коэффициента привития с увеличением энергии активации роста цепи и уменьшением скорости роста цепи, т.е. с повышением трудности вхождения мономера в реакцию полимеризации, свидетельствует о том, что макрорадикалы ПАА менее эффективны в полимеризации мономеров, чем радикалы персульфата.

Состав продуктов реакции существенно изменяется в зависимости от исходного соотношения ПАА : мономер (таблица 3).

Таблица 3

Зависимость состава продуктов реакции от исходного соотношения ПАА : мономер

Исходное соотношение ПАА : мономер вес. части	Конверсия мономера %			Коэффициент привития		
	МА	ММА	Стирол	МА	ММА	Стирол
1 : 0,25	—	92,6	—	—	1,00	—
1 : 0,5	—	97,2	97,1	—	1,00	1,00
1 : 1,0	82,9	96,8	95,6	1,00	0,62	0,46
1 : 2,6	—	—	96,3	—	—	0,17
1 : 3,0	86,6	96,1	—	0,63	0,31	—
1 : 5,0	86,6	96,2	—	0,20	0,17	—
1 : 6,0	91,4	—	—	0,19	—	—
1 : 7,0	90,0	—	—	0,13	—	—
1 : 8,0	89,4	—	—	0,13	—	—

Из таблицы 3 видно, что независимо от исходного соотношения ПАА : мономер конверсия мономера в условиях реакции высока; при этом для МА наблюдается тенденция к повышению конверсии с увеличением доли мономера в исходной реакционной смеси. Для всех

испытанных мономеров эффективность прививки уменьшается с увеличением количества мономера, приходящегося на одну весовую часть ПАА. В тех случаях, когда весовая доля ПАА превышает долю мономера, или равна ей (для метилакрилата), весь введенный в реакцию мономер прививается на ПАА.

В зависимости от исходного соотношения ПАА : мономер меняется не только эффективность прививки, но и фракционный состав сухого вещества сополимеризата (таблица 4).

Таблица 4

Фракционный состав сухого вещества сополимеризата в зависимости от исходного соотношения ПАА : МА

Исходное соотношение ПАА : ММА вес. части	Выход фракций % от сухого вещества сополимеризата		
	растворимой в толуоле	растворимой в воде	нерастворимой (остаточной)
1 : 0,25	—	100,0	—
1 : 0,5	—	93,4	6,6
1 : 1,0	30 5	61,1	8,4
1 : 3,0	52,5	35,7	11,8
1 : 4,0	51,6	24,2	24,2
1 : 5,0	67,1	11,8	20,4

Из таблицы 4 видно, что с увеличением доли метилметакрилата на одну весовую часть ПАА меняется качественный состав продуктов реакции: в сухом веществе увеличивается содержание растворимой в толуоле фракции и выход нерастворимого остатка, а количество растворимой в воде фракции уменьшается.

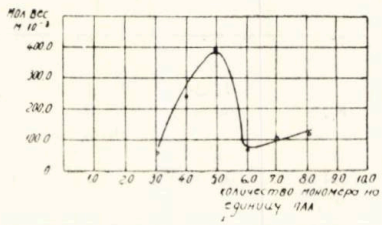


Рис. 1. — Зависимость молекулярного веса гомополимера от исходного соотношения ПАА : МА.

На рис. 1 показано, как изменяется молекулярный вес гомополимера — полиметилакрилата, выделенного путем экстракции толуолом воздушно-сухих пленок продуктов привитой сополимеризации ПАА и МА, в зависимости от их исходного соотношения.

Максимум на кривой указывает на зависимость молекулярного веса гомополимера одновременно от двух противоположно действующих факторов. Этими факторами являются исходное соотношение ПАА : мономер и вязкость системы, в который проводится полимеризация, т.к. одновременно с соотношением ПАА : мономер изменяется также концентрация раствора ПАА и, следовательно, вязкость системы (таблица 5). Как следует из кривой, с увеличением доли мономера на единицу ПАА молекулярный вес ПМА повышается. Вместе с тем ранее нами было показано, что с понижением вязкости системы молекулярный вес гомополимера уменьшается [6]. Сложный ход кривой объясняется преобладающим влиянием то одного, то другого фактора, что видно из таблицы 5.

Таблица 5

Исходное соотношение ПАА : МА и молекулярный вес гомополимера

Исходные соотношения ПАА : МА вес. части	Концентрация ПАА в исходной реакционной смеси % вес.	*А* Относительное увеличение доль мономера на единицу ПАА %	*Б* Относительное уменьшение конц. ПАА в исходной реакционной смеси %	$\frac{А}{Б}$	Относительная вязкость водных дисперсий сополимеризатов
1 : 3	1,00	—	—	—	—
1 : 4	0,80	33,3	20,0	1,65	247,0
1 : 5	0,67	25,0	16,2	1,56	233,0
1 : 6	0,57	20,0	14,9	1,33	84,2
1 : 7	0,50	16,7	12,3	1,42	81,1
1 : 8	0,44	12,9	12,0	1,75	76,7

Вначале, когда вязкость системы еще довольно высока, преобладающее влияние на молекулярный вес ПМА оказывает все увеличивающаяся доля введенного в реакцию метилакрилата и молекулярный вес повышается, достигая максимума при соотношении ПАА : МА = 1 : 5. С дальнейшим увеличением доли мономера резко снижается вязкость системы и молекулярный вес падает. Однако, при соотношениях 1 : 7 и 1 : 8 преобладающее влияние на молекулярный вес ПМА все же оказывает доля мономера, что следует из повышения отношения *А/Б* (см. таблицу 5) и соответстующего повышения молекулярного веса. Но так как вязкость системы сравнительно уже невысока, то и молекулярный вес образующегося ПМА также не достигает высокого значения.

Природа взятого для прививки на ПАА мономера сказывается на свойствах полученных дисперсий и пленок из них (таблица 6).

Таблица 6

Свойства сополимеризатов в зависимости от природы мономера
(соотношение ПАА : мономер = 1 : 3, pH исходной реакционной смеси = 10)

Мономер	Свойства полученных дисперсий		Свойства пленок			Свойства исходных гомополимеров (литературные данные)	
	pH	относительная вязкость	относительное удлинение %	предел прочности при разрыве кг/мм²	температура текучести °C	температура текучести °C	температура стеклования °C
Метилакрилат	6,0	—	450	0,53	136	70...80	3...9
Винилацетат	5,5	16,3	хрупкая	—	121	44...88	24...28
Метилметакрилат	9,0	14,2	хрупкая	—	165	115	72 ; 100
Акрилонитрил	7,0	220,0	хрупкая	0,93	211	220...230 (разл.)	100
Стирол	9,5	85,3	хрупкая	—	—	—	80...90

Из таблицы 6 видно, что для всех испытанных мономеров, за исключением стирола, pH продуктов реакции значительно ниже, чем у исходной реакционной смеси. Это, повидимому, объясняется тем, что в ходе реакции, имеет место частичное омыление сложно-эфирных и нитрильных групп с образованием карбоксильных групп; в случае винилацетата выделяется уксусная кислота. Судя по значению pH продуктов, меньше всего омыляется метилметакрилат. От взятого для реакции мономера зависит также вязкость получаемых водных дисперсий. Наиболее вязкие продукты получаются при использовании для прививки акрилонитрила. Эластичные свойства пленок сополимеризатов и их температура текучесть зависят от соответствующих свойств гомополимеров. Поэтому при использовании метилакрилата, пленки сополимеризата при комнатной температуре находятся в высокоэластическом состоянии; при сополимеризации с другими испытанными мономерами образуются хрупкие пленки. Температура текучести пленок сополимеризатов повышается с увеличением температуры текучести соответствующих гомополимеров; наибольшую устойчивость к воздействиям высоких температур имеют пленки, полученные при использовании для сополимеризации акрилонитрила.

Выводы

Изучено влияние химической природы мономера и соотношения полимер : мономер на состав и свойства продуктов привитой сополимеризации полиакриламида с различными мономерами.

Поступила 19 декабря 1970 г.

Львовский политехнический институт, СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Коростылева Р. Н., Лабинский В. С., Визгерт Р. В., Трахтенберг С. И., Решение Комитета по изобретениям и открытиям при СМ СССР о выдаче авт. свид. по заявке № 1298698/28—12
2. Коростылева Р. Н., Трахтенберг С. И., Визгерт Р. В., *Материалы II научной конференции по химии и химической технологии.* Изд. Львовского университета, 1970, 23.
3. Марек О., Томка М., *Акриловые полимеры.* Изд. Химия, 1966.
4. Заботин К. П., Троицкий Б. Б., *Труды по химии и химической технологии.* Вып. *1*, НИИ химии, Горький, 1963.
5. * * * *Химическая энциклопедия.* Т. **4**, Изд. Сов. энциклопедия, М., 1965.
6. Коростылева Р. Н., Трахтенберг С. И., Визгерт Р. В., Изв. ВУЗ, Химия и химическая технология, *8* (1970).

INFLUENŢA NATURII CHIMICE A MONOMERULUI ASUPRA DESFĂŞURĂRII COPOLIMERIZĂRII GREFATE A POLIACRILAMIDEI ÎN MEDIU APOS

(Rezumat)

Se studiază influenţa naturii chimice a monomerului şi a raportului polimer : monomer asupra compoziţiei şi proprietăţilor produselor de copolimerizare grefată a poliacrilamidei cu diferiţi monomeri.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. D. 547.497.1

DÉRIVÉS DES HYDRAZIDES DES ACIDES PHÉNOXYACÉTIQUES ET LES PRODUITS DE CYCLISATION *)

PAR

MARIA TUTOVEANU, EUGENIA COMĂNIŢĂ et ANCA ANDREI

1. Introduction

Le but de cette Note a été l'obtention de nouvelles semi- et thiosemicarbazides des acides phénoxyacétiques et *p*-phénylènedioxydiacétique, composés qui sont utilisés ensuite pour la synthèse de certains dérivés de 1, 2, 4-triazole qui présentent un intérêt thérapeutique, comme substances tuberculostatiques.

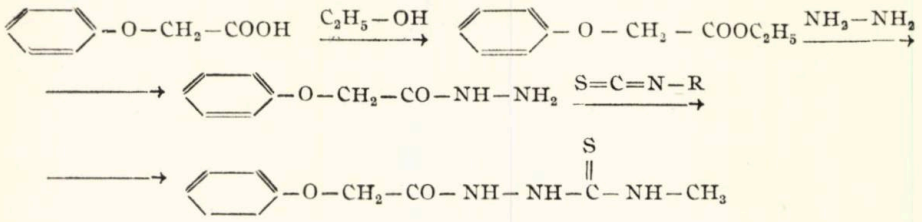
Nous avions déjà envisagé cet aspect de la question dans d'autres travaux [1] et nous avons montré que les hydrazides de certains acides aryloxyacétiques réagissent avec des isocyanates et isothiocyanates, en nous conduisant à des semi- et thiosemicarbazides acylées à l'atome de N_1 ; en employant la méthode de cyclisation avec des alcalis [2] on a obtenu des composés hétérocycliques faisant partie de la classe des triazoles, respectivement des triazolones doués de propriétés intéressantes pour la pratique.

2. Résultats théoriques

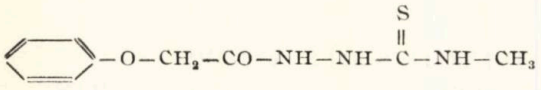
Nous avons préparé les 1-phénoxyacétyl-thiosemicarbazides, substituées dans la position 4 par le radical méthyle, en prenant comme point de départ les hydrazides des acides : phénoxyacétique, 2, 4-dichlor-phénoxyacétique et respectivement 2, 4, 5-trichlor-phénoxyacétique, en estimant que l'introduction du chlore dans la molécule de la thiosemicarbazide aura une influence favorable sur les propriétés bactéricides de ces composés. La réaction suit le schéma général :

---

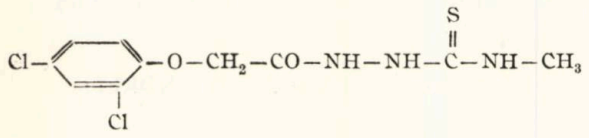
*) Présentée au 39-iéme Congres International de Chimie Industrielle, Bucarest, 7—11 septembre 1970.



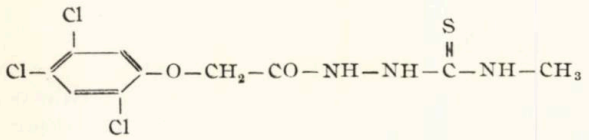
On a synthétisé de cette manière les thiosemicarbazides suivantes :



1-phénoxyacétyl-4-méthyl-thiosemicarbazide

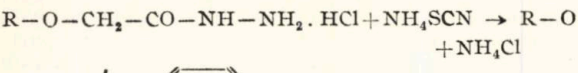


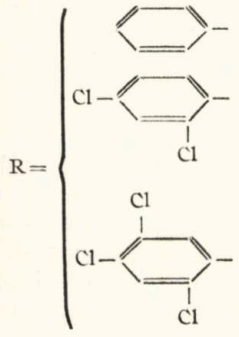
1-(2,4-dichlor-phénoxyacétyl)-4-méthyl-thiosemicarbazide



1-(2,4,5-trichlor-phénoxyacétyl)-4-méthyl-thiosemicarbazide

En utilisant une indication citée dans la littérature [3] concernant la possibilité d'obtenir des 1-acyl-thiosemicarbazides non substituées dans la position 4, nous avons préparé ces composés en traitant les hydrazides des acides aryloxyacétiques, sous forme de chlorhydrates, par le sulfocyanure d'ammonium, selon la réaction :





1-phénoxyacétyl-thiosemicarbazide

1-(2,4-dichlor-phénoxyacétyl)-thiosemicarbazide

1-(2, 4, 5-trichlor-phénoxyacétyl)-thiosemicarbazide

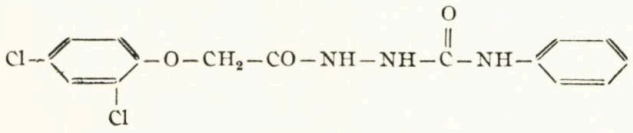
Cette réaction intéressante a été appliquée, selon les indications trouveés dans la littérature, à un nombre limité de produits, préparés en vue d'obtenir des substances présentant une activité tuberculostati-

que et contenant simultanément dans la molécule un groupement hydrazidique à côté de celui uréique et thiosemicarbazidique.

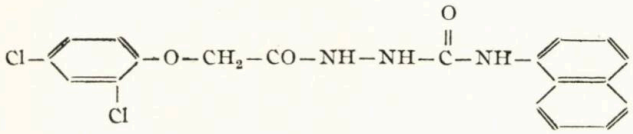
Afin d'établir une comparaison entre les spectres qui caractérisent les thiosemicarbazides synthétisées et ceux qui correspondent aux dérivés carbonylés, on a synthétisé une série de 1-acyl-semicarbazides-4-substituées, de structure :

$$R-O-CH_2-CO-NH-NH-CO-NH-Ar$$

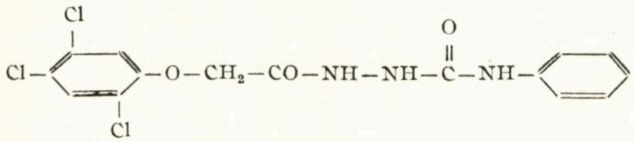
On a obtenu ainsi les semicarbazides suivantes :



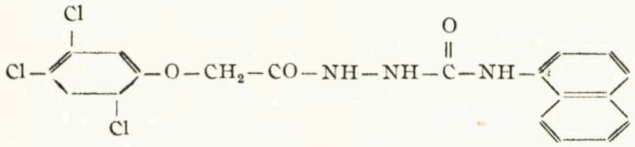
1-(2, 4-dichlor-phénoxyacétyl)-4-phényl-semicarbazide



1-(2, 4-dichlor-phénoxyacétyl)-4-α-naphtyl-semicarbazide



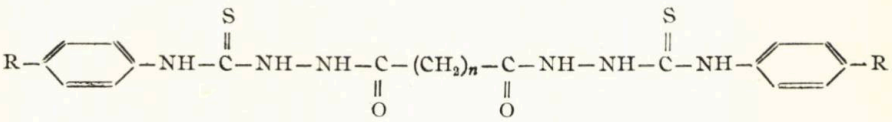
1-(2, 4, 5-trichlor-phénoxyacétyl)-4-phényl-semicarbazide



1-(2,4, 5-trichlor-phénoxyacétyl)-4-α-naphtyl-semicarbazide

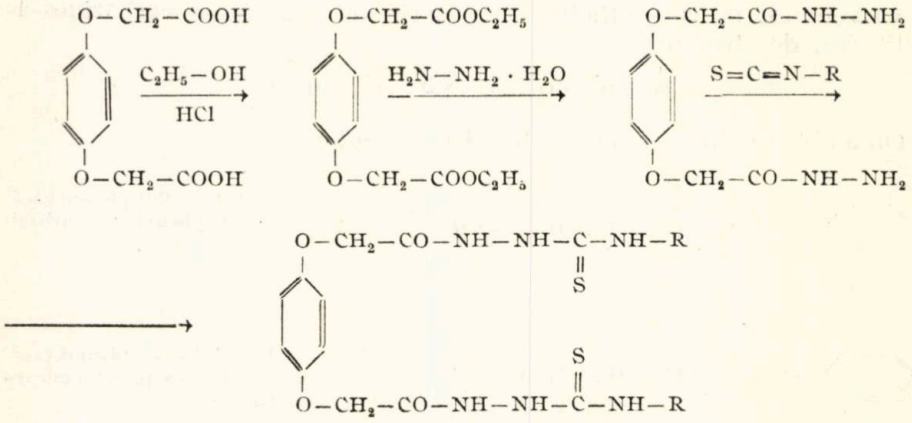
On a synthétisé une autre série de semi- et thiosemicarbazides ayant comme point de départ la dihydrazide de l'acide *p*-phénylènedioxydiacétique.

La littérature contient des indications concernant la préparation de ayant comme point de départ la dihydrazide de l'acide *p*-phénylènedioaliphatiques à longue chaîne avec la formule générale suivante :



On a préparé ainsi des dithiosemicarbazides à l'aide de l'hydrazide adipique [4], azélaïque et sébacique [5].

Nous avons étudié la réaction de l'hydrazide de l'acide *p*-phénylènedioxydiacétique avec l'isothiocyanate de phényle, allyle et de méthyle et obtenu des dithiosemicarbazides substituées dans la position 4 :

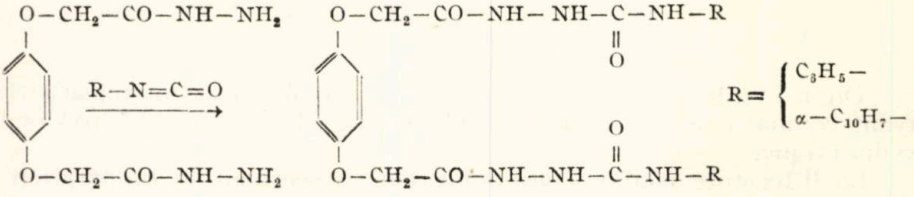


R = C_6H_5- 1, 1′-*p*-phénylènedioxydiacétyl-bis-(4-phényl-thiosemicarbazide)

R = $CH_2=CH-CH_2-$ 1, 1′-*p*-phénylènedioxydiacétyl-bis-(4-allyl-thiosemicarbazide)

R = CH_3- 1, 1′-*p*-phénylènedioxydiacétyl-bis-(4-méthyl-thiosemicarbazide)

Par des réactions analogues, en présence des isocyanates de phényle et α-naphtyle, on a obtenu des disemicarbazides-4-substituées :



Nous nous sommes occupés ensuite de la cyclisation des thiosemicarbazides substituées et non substituées dans la position 4, afin d'obtenir les 5-mercapto-1, 2, 4-triazoles correspondants.

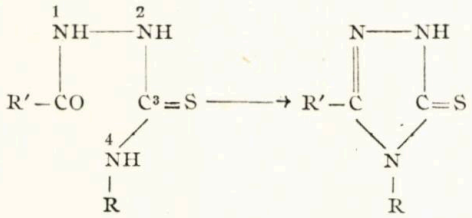
Quelques informations trouvées dans la littérature en ce qui concerne les possibilités multiples d'utilisation de ces composés nous ont incités à effectuer aussi d'autres recherches dans ce domaine.

On connaît des dérivés 3, 4-disubstitués des 5-mercapto-triazoles ayant diverses applications thérapeutiques : action sédative, hypotensive, diurétique [6], [7] ; les uns ont une action hérbicide et fungicide [8],

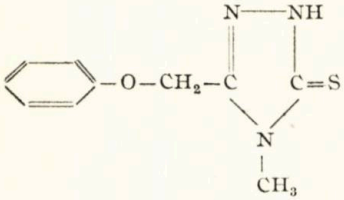
[9], d'autres ont trouvé une utilisation pour la préparation des émulsions photographiques [10], [11].

Pour la transformation des thiosemicarbazides en mercapto-triazoles nous avons utilisé la méthode indiquée par F r o m m et T r n k a [12] qui ont effectué la cyclisation de la 1-benzoyl-4-phényl-thiosemicarbazide, par chauffage en présence de NaOH dilué.

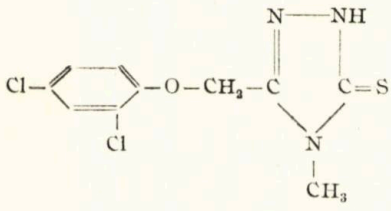
La cyclisation se poursuit par l'élimination d'une molécule d'eau entre l'oxygène carbonylique du radical acyle avec deux atomes de l'hydrogène appartenant à l'atome N_1 et à l'atome N_4 de la thiosemicarbazide :



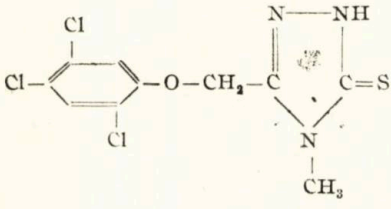
On a obtenu de cette manière, ayant comme point de départ la 1-phénoxyacétyl-4-méthyl-thiosemicarbazide et les méthyl-thiosemicarbazides avec un reste 2, 4-dichlor-phénoxyacétique, respectivement 2, 4, 5-trichlor-phénoxyacétique, les 5-mercapto-triazoles 3, 4-disubstitués suivants :



3-phénoxyméthyl-4-méthyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole

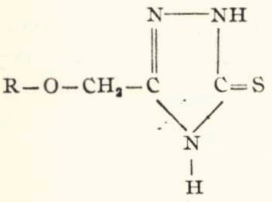


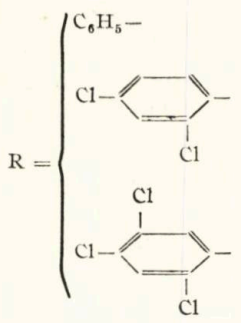
3-(2, 4-dichlor-phénoxyméthyl)-4-méthyl-5-mercapto--1, 2, 4-triazole



3-(2, 4, 5-trichlor-phénoxyméthyl)-4-méthyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole

En appliquant la même méthode aux thiosemicarbazides non substituées dans la position 4 on a obtenu les 5-mercapto-triazoles suivants, substitués seulement dans la position 3, ayant la forme générale :





3-phénoxyméthyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole

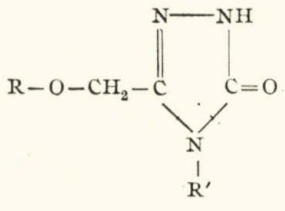
3-(2, 4-dichlor-phénoxyméthyl)-5-mercapto-1,2,4-triazole

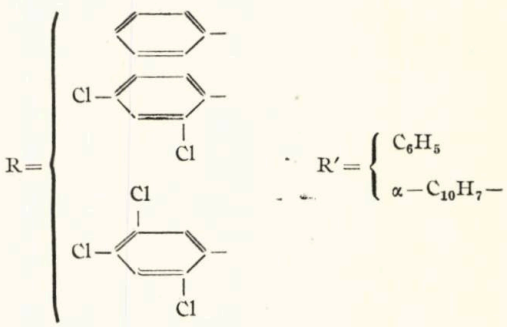
3-(2, 4, 5-trichlor-phénoxyméthyl)-5-mercapto-1, 2, 4-triazole

Pour la transformation de 1-aryloxy-semicarbazides 4-substituées en dérivés de 5-hydroxy-triazole, il faut utiliser des conditions plus énergiques, par rapport à ceux indiquées pour la cyclisation des thiosemicarbazides.

Dans ce but nous avons utilisé une méthode citée assez récemment dans la littérature [13], qui indique l'utilisation de KOH dilué, comme agent de cyclisation.

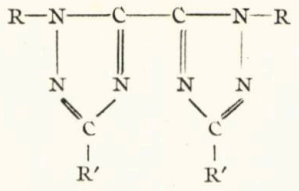
On a obtenu les composés suivants, ayant la formule générale :

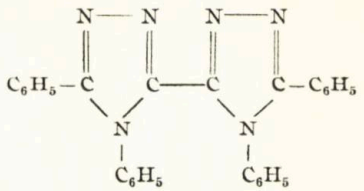




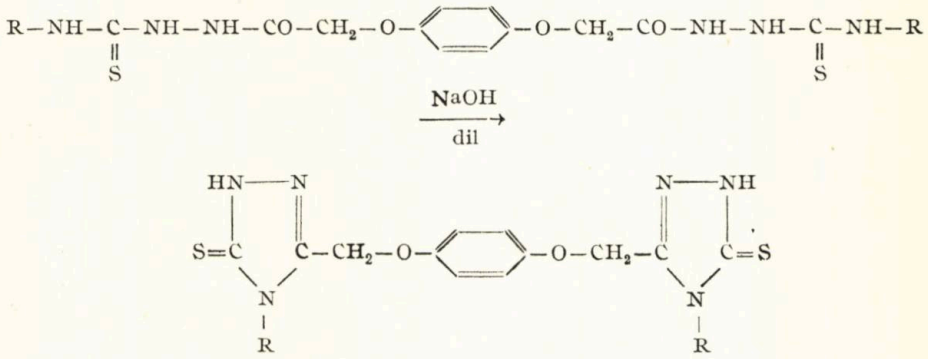
En appliquant la méthode de cyclisation avec des alcalis aux dithiosemicarbazides dérivées de l'acide *p*-phénilènedioxydiacétique, nous avons obtenu des composés à structure différente, contenant deux cycles triazoliques séparés par un noyau benzénique.

On connaît de la littérature des triazoles qui sont constitués par deux noyaux triazoliques liés directement [14], [15], ou d'autres triazoles liés par l'atome de charbon 3 [16]. La copulation directe de deux noyaux triazoliques préformés, n'a pas été encore realisée.





En partant des thiosemicarbazides synthétisées par cyclisation avec des alcalis on obtient des composés ayant deux cycles triazoliques comme substituants en *para* au noyau benzénique :



R = C_6H_5- 1, 4-bis-(4-phényl-5-mercapto-triazolyl-3)-oxymétyl-benzène

R = $CH_2=CH-CH_2-$ 1, 4-bis-(4-allyl-5-mercapto-triazolyl-3)-oxyméthyl-benzène

R = CH_3- 1, 4-bis-(4-méthyl-5-mercapto-triazolyl-3)-oxyméthyl-benzène

3. Partie expérimentale

Nous présentons ici l'obtention en détail de quelques composés synthétisés, compte tenu de fait que la méthode de préparation des autres se poursuit d'une manière analogue. Ci joint nous présentons aussi un tableau synoptique des nouveaux composés synthétisés (tableau 1).

Tableau 1

	Dénomination du produit	Point de fusion °C	Solvent de cristallisation	N% calculé	N% trouvé
I	1-Phénoxyacétyl-4-méthyl-thiosemicarbazide	184	$C_2H_5-OH-H_2O$	17,57	17,28
I	1-(2,4-Dichlor-phénoxyacétyl)-4-méthyl-thiosemicarbazide	189	C_2H_5-OH	13,63	13,90

Tableau 1 (suite)

	Dénomination du produit	Point du fusion °C	Solvent de cristallisation	N % calculé	N % trouvé
III	1-(2,4,5-Trichlor-phénoxyacétyl)-4-méthyl-thiosemicarbazide	209	C_2H_5-OH	12,28	12,50
IV	1-Phénoxyacétylthiosemicarbazide	166	$C_2H_5OH-H_2O$	18,66	18,73
V	1-(2,4-Dichlor-phénoxyacétyl)-thiosemi-carbazide	205	$C_5H_{11}OH$	14,28	14,49
VI	1-(2,4,5--Trichlor-phénoxyacétyl)-thiosemi-carbazide	227	C_2H_5-OH	12,80	12,93
VII	1-(2,4-Dichlor-phénoxyacétyl)-4-phényl-semicarbazide	213	$C_5H_{11}OH$	11,86	12,03
VIII	1-(2,4-Dichlor-phénoxyacétyl)-4-α-naphtyl-semicarbazide	216	$C_5H_{11}OH$	10,39	10,34
IX	1-(2,4,5-Trichlor-phénoxyacétyl)-4-phényl-semicarbazide	225	$C_5H_{11}OH$	10,85	11,16
X	1-(2,4,5-Trichlor-phénoxyacétyl)-4-α-naph-tyl-semicarbazide	132	C_2H_5-OH	9,58	9,83
XI	1,1'-*p*-Phénylènedioxydiacétyl-bis-(4-phényl -thiosemicarbazide)	164	$DMF-H_2O$	16,03	15,99
XII	1,1'-*p*-Phénylènedioxydiacétyl-bis-(4-phényl -thiosemicarbazide)	163	$DMF-H_2O$	18,58	18,72
XIII	1,1'-*p*-Phénylènedioxydiacétyl-bis-(4-phényl -thiosemicarbazide)	304	$DMF-H_2O$	21,00	21,06
XIV	1-Phénoxyacétyl-thiosemicarbazide semicarbazide)	220	$dioxane-H_2O$	17,07	17,30
XV	1,1'-*p*-Phénylènerioxydiacétyl-bis-(4-α-naphtyl-semicarbazide)	281	$DMF-H_2O$	14,18	14,29
XVI	3-Phénoxyméthyl-4-méthyl-5-mercapto-1,2,4-triazole	175	$C_2H_5OH-H_2O$	19,00	19,11
XVII	3-(2,4-Dichlor-phénoxymétyl)-4-méthyl-5-mercapto-1,2,4-triazole	194	$C_2H_5OH-H_2O$	14,48	14,33
XVIII	3-(2,4,5-Trichlor-phénoxymétyl)-4-méthyl-5-mercapto-1,2,4-triazole	196	$C_2H_5OH-H_2O$	12,96	12,80
XIX	3-Phénoxyméthyl-4-phényl-5-hydroxy-1,2,4-triazole	165	$C_2H_5OH-H_2O$	15,73	16,02
XX	3-Phénoxyméthyl-4-α-naphtyl-5-hydroxy-1,2,4-triazole	166	$C_2H_5OH-H_2O$	13,25	13,50
XXI	3-(2,4-Dichlor-phénoxyméthyl)-4-phényl-5-hydroxy-1,2,4-triazole	216	$C_5H_{11}OH$	12,50	12,82
XXII	3-(2,4-Dichlor-phénoxyméthyl)-4-α-naphtyl-5-hydroxy-1,2,4-triazole	225	$C_5H_{11}OH$	10,88	10,43
XXIII	3-(2,4,5-Trichlor-phénoxyméthyl)-4-α naphtyl-5-hydroxy-1,2,4-triazole	205	$C_5H_{11}OH$	10,02	10,10
XXIV	3-(2,4,5-Trichlor-phénoxyméthyl)-4-phényl-5-hydroxy-1,2,4-triazole	223	$C_5H_{11}OH$	11,35	11,50
XXV	1,4-Bis--(4-phényl-5-mercapto-triazolyl-3)-oxyméthyl-benzène	261	$DMF-H_2O$	17,21	16,93
XXVI	1,4-Bis-(4-allyl-5-mercapto-triazolyl-3)-oxyméthyl-benzène	244	$DMF-H_2O$	20,19	20,36
XXVII	1,4-Bis-(4-méthyl-5-mercapto-triazolyl-3)-oxyméthyl-benzène	307	DMF	23,07	23,12

II. *1-(2,4-Dichlor-phénoxyacétyl)-4-méthyl-thiosemicarbazide*

3 g Hydrazide dichlor-phénoxyacétique sont dissous dans 40 ml alcool éthylique en chauffant légèrement. On ajoute alors à la solution 1 g isothiocyanate de phényle et chauffe à ebullition douce, en agitant assez fréquemment. Après un court instant, la thiosemicarbazide commence à séparer. Dès que le produit s'est pris en masse, on refroidit, on essore et on lave plusieurs fois à l'alcool. On obtient 3,8 g produit brut (rendement 75%), qui après recristallisation dans un peu d'alcool fond à 189°C.

Formule brute	N%
$C_{10}H_{11}O_2N_3SCl_2$ (308)	Calculé 13,63
	Trouvé 13,90

X. *1-(2, 4, 5-Trichlor-phénoxyacétyl)-4-α-naphtyl-semicarbazide*

À 2,5 g hydrazide en suspension dans 100 ml benzène anhydre on ajoute avec agitation 1,6 g isocyanate de α-naphtyle. Il se forme immédiatement un précipité blanc. On chauffe à reflux le mélange pour un court instant, puis on l'abandonne plusieurs heures au frais, on filtre le produit, le lave avec benzène et le fait recristalliser dans l'alcool éthylique. Rendement : 3,7 g produit brut (92,5%) ; p. fus. 132°C.

Formule brute	N%
$C_{19}H_{14}O_3N_3Cl_3$ (438)	Calculé 9,58
	Trouvé 9,83

XIII. *1,1'-p-Phénylènedioxydiacétyl-bis(4-méthyl-thiosemicarbazide)*

On le prépare de façon analogue en portant 3 h à l'ébullition à reflux 2 g dihydrazide *p*-phénylènedioxydiacétique dissous dans 35 ml diméthylformamide avec 2 g isothiocyanate de méthyle. On obtient 3 g produit brut (rendement 95%). Le produit est purifié par dissolution dans diméthylformamide et addition d'eau jusqu'à léger trouble. P. fus. 304°C.

Formule brute	N%
$C_{14}H_{20}O_4N_6S_2$ (400)	Calculé 21
	Trouvé 21,06

IV. *1-Phénoxyacétil-thiosemicarbazide*

On dissout 2 g hydrazide phénoxyacétique sous forme de chlorhydrate dans 60 ml alcool éthylique en chauffant au bain-marie et on ajoute 2,5 g NH_4SCN. On continue le chauffage en agitant fréquemment pendant 2 h. Le produit est lavé sur le filtre avec de l'eau pour éliminer complètement les sels minéraux. On peut le recristalliser dans l'alcool dilué. P. fus. 166°C.

Formule brute	N%
$C_9H_{11}O_2N_3S$ (225)	Calculé 18,66
	Trouvé 18,73

XVII. 3-(2,4-Dichlor-phénoxyméthyl)-4-méthyl-5-mercapto-1,2,4-triazole

On dissout 1,7 g 1(2,4-dichlorphénoxyacétyl)-4-méthyl-thiosemicarbazide par 20 ml NaOH dilué et on chauffe au bain-marie pendant 1/2 h. Après refroidissement on acidule à l'acide chlorhydrique dilué, ce qui provoque la séparation du mercaptotriazole. On obtient 1,3 g produit brut (rendement 81%) qui est recristallisé de l'alcool contenant un peu d'eau. P. fus. 194°C.

Formule brute	N%
$C_{10}H_9ON_3SCl_2$ (295)	Calculé 14,48
	Trouvé 14,33

XXI. *3-(2,4-Dichlor-phénoxyméthyl)-4-phényl-5-hydroxy-1,2,4,-triazole*

À 1 g 1-(2,4-dichlor-phénoxyacétyl)-4-phényl-semicarbazide on ajoute 20 ml KOH 10% et on chauffe à ébullition pendant 2 h. On laisse refroidir et ensuite on neutralise la solution par HCl dilué. Il se forme immédiatement un précipité floconneux qui recristallisé dans l'alcool et fond à 216°C.

Formule brute	N%
$C_{15}H_{11}O_2N_3Cl_2$ (336)	Calculé 12,59
	Trouvé 12,82

XXVII. *1,4-bis-(4-méthyl-5-mercapto-triazolyl-3)-oxyméthylbenzène*

L'obtention de ce composé a lieu dans les mêmes conditions que celles du produit XVII. La recristallisation se fait dans un mélange de diméthylformamide et d'eau. P. fus. 307°C.

Formule brute	N%
$C_{14}H_{16}O_2N_6S_2$ (364)	Calculé 23,07
	Trouvé 23,10

4. Étude de la structure des composés par analyse spectrophotométrique

La composition chimique des nouveaux produits a été prouvée par des déterminations quantitatives (microdosage de l'azote) ainsi que par une étude spectrophotométrique à l'aide des spectres en infrarouge (IR).

Les données citées en littérature ainsi que les recherches effectuées par nous indiquent que la localisation de la bande de vibration de valence du groupement C=S représente un problème assez difficile. Les spectres IR de quelques thiosemicarbazides (fig. 1...4) nous ont permis d'identifier une bande à 960 cm^{-1}, qui disparaît dans les semicarbazides correspondantes en faisant place a une bande caractéristique au groupement C=O amidique. En même temps l'absence de l'absorption caractéristique au groupement SH, ainsi que l'absence de la bande qui correspond au groupement C=N, prouve que ces composés ont une structure thioamidique.

En effectuant l'analyse des spectres IR des mercapto-triazoles (fig. 5...8) on peut observer que la bande du carbonyle C=O amidique des thiosemicarbazides qui servent comme point de départ disparaît, ce qui prouve que la cyclisation a lieu effectivement. La vibration caractéristique au groupement C=S est plus difficile à établir et dans ce cas, seule la présence de la vibration de valence NH nous autorise à admettre que les mercapto-triazoles en état cristallin sont des triazole-thiones.

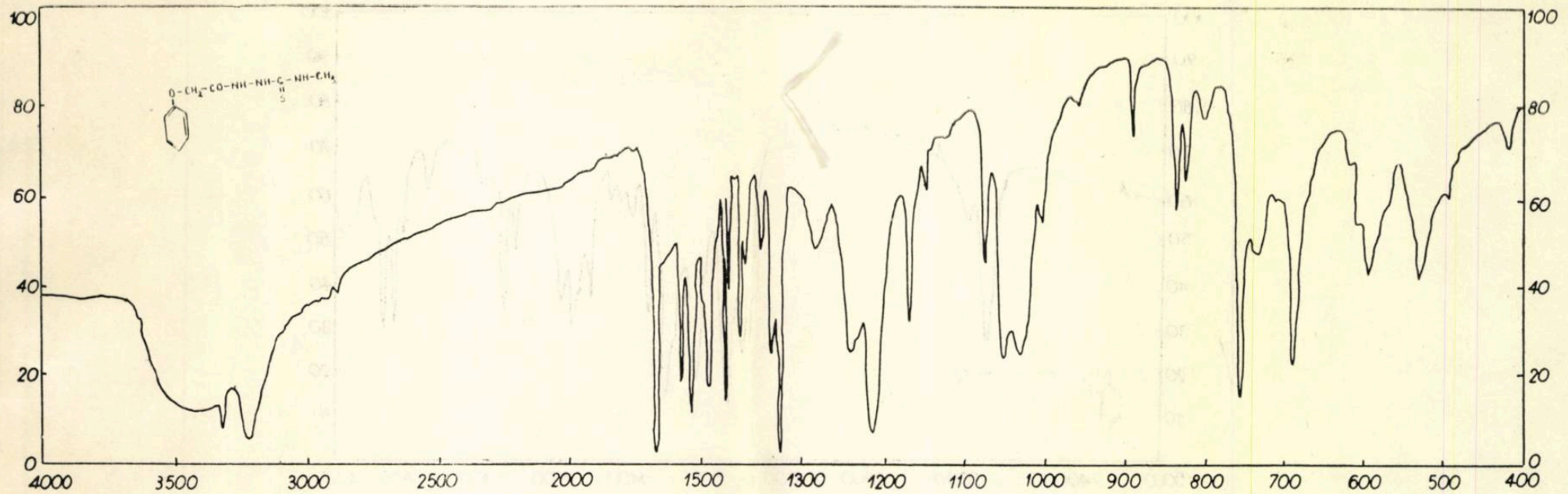


Fig 1. — Spectre IR de 1-phénoxyacéthyl-4-méthyl-thiosemicarbazide.

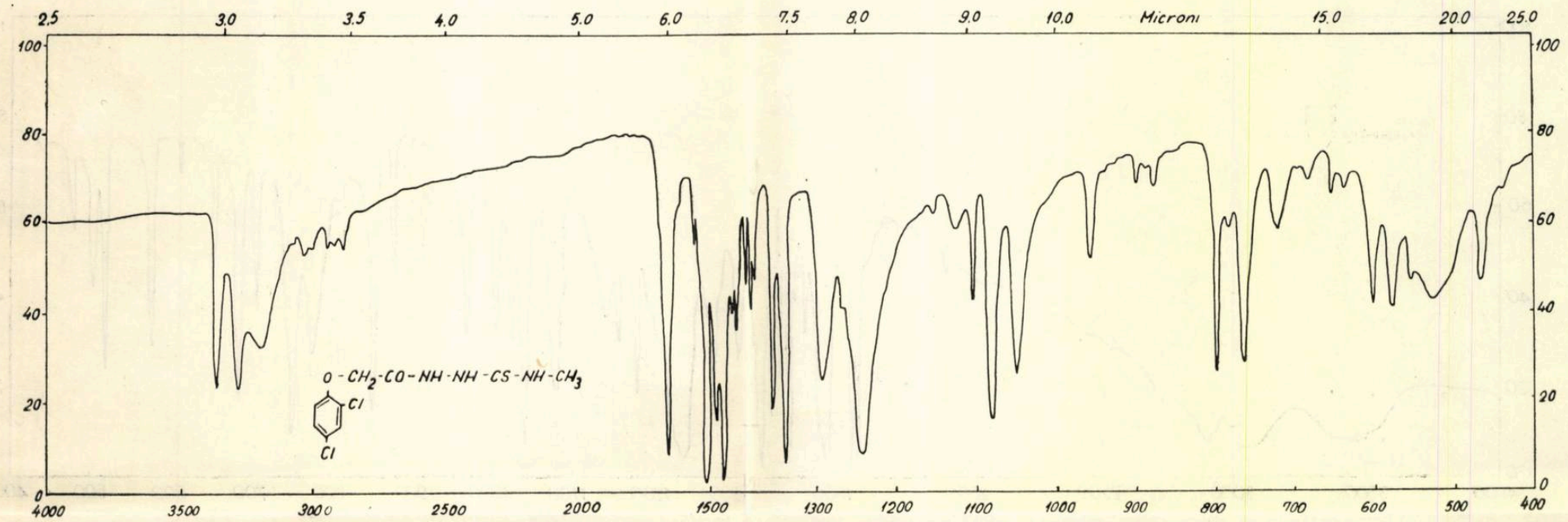


Fig. 2. — Spectre IR de 1-(2, 4-dichlor-phénoxyacétyl)-4-méthyl-thiosemicarbazide.

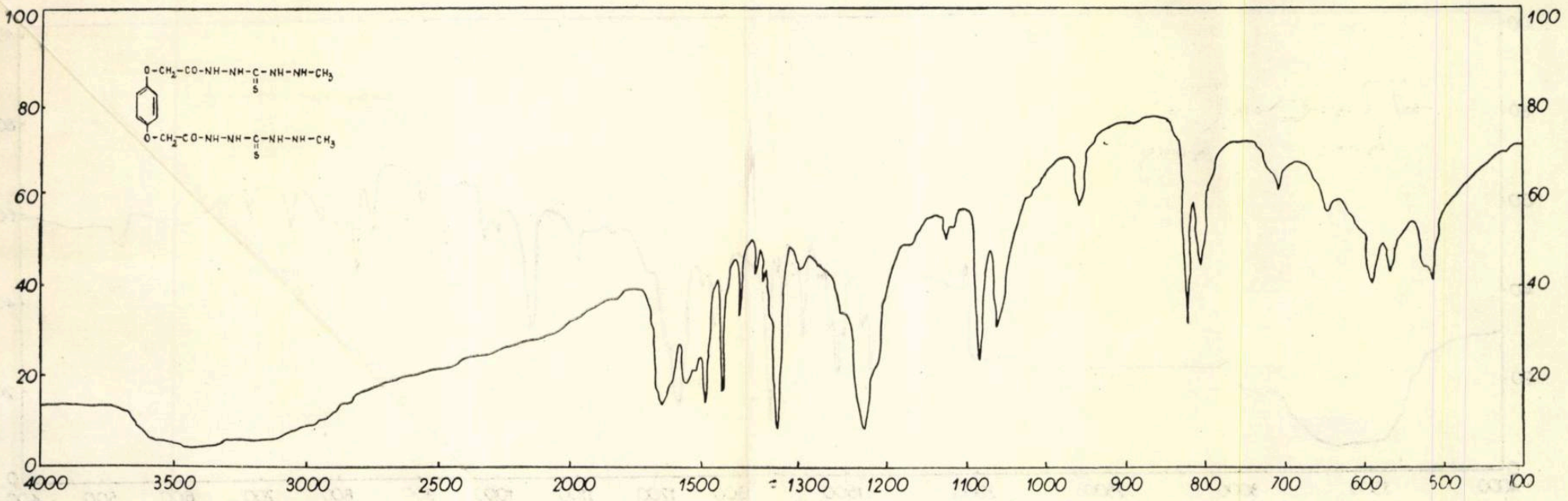


Fig. 3. — Spectre IR de 1,1'-*p*-phénylènedioxydiacétyl-bis-(4-méthyl-thiosemicarbazide).

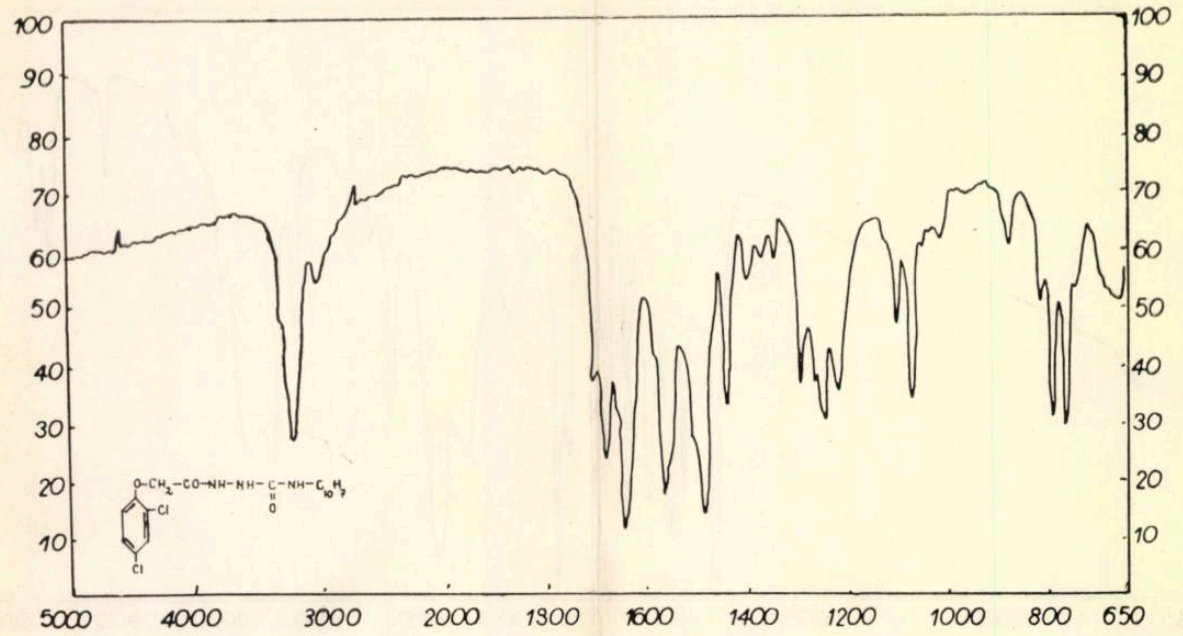


Fig. 4. — Spectre IR de 1-(2,4-dichlor-phénoxyacétyl)-4-α-naphtyl-semicarbazide.

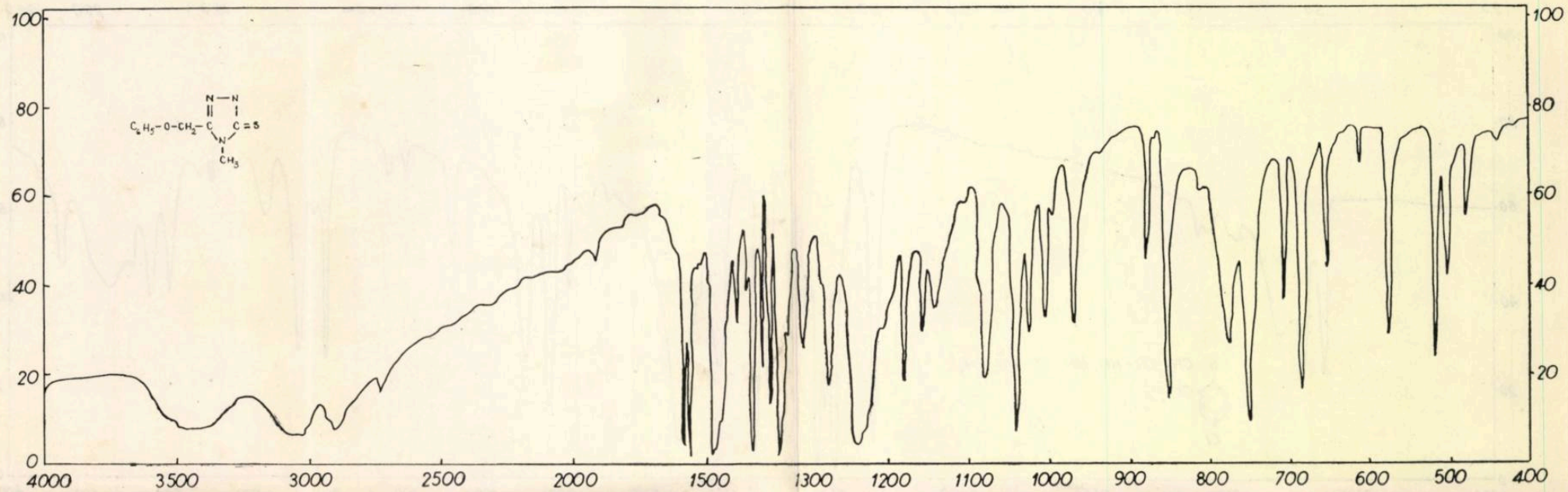


Fig. 5. — Spectre IR de 3-phénoxyméthyl-4-méthyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole.

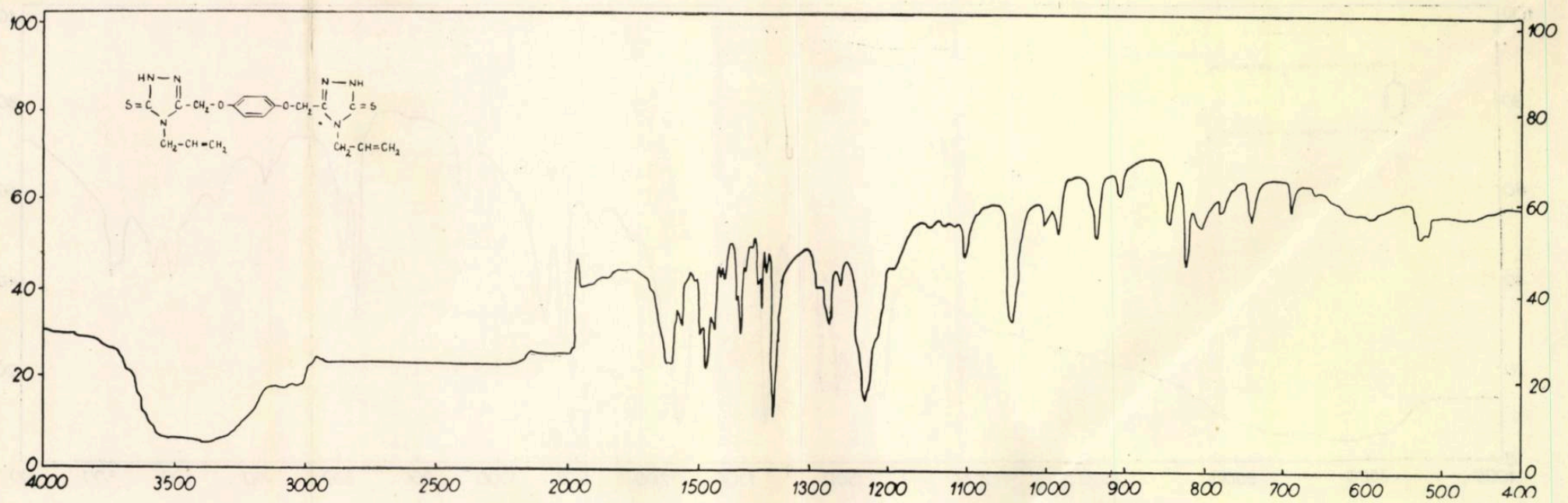


Fig. 6. — Spectre IR de 1,4-bis-(4-allyl-5-mercapto-triazolyl-3)-oxyméthyl-benzène.

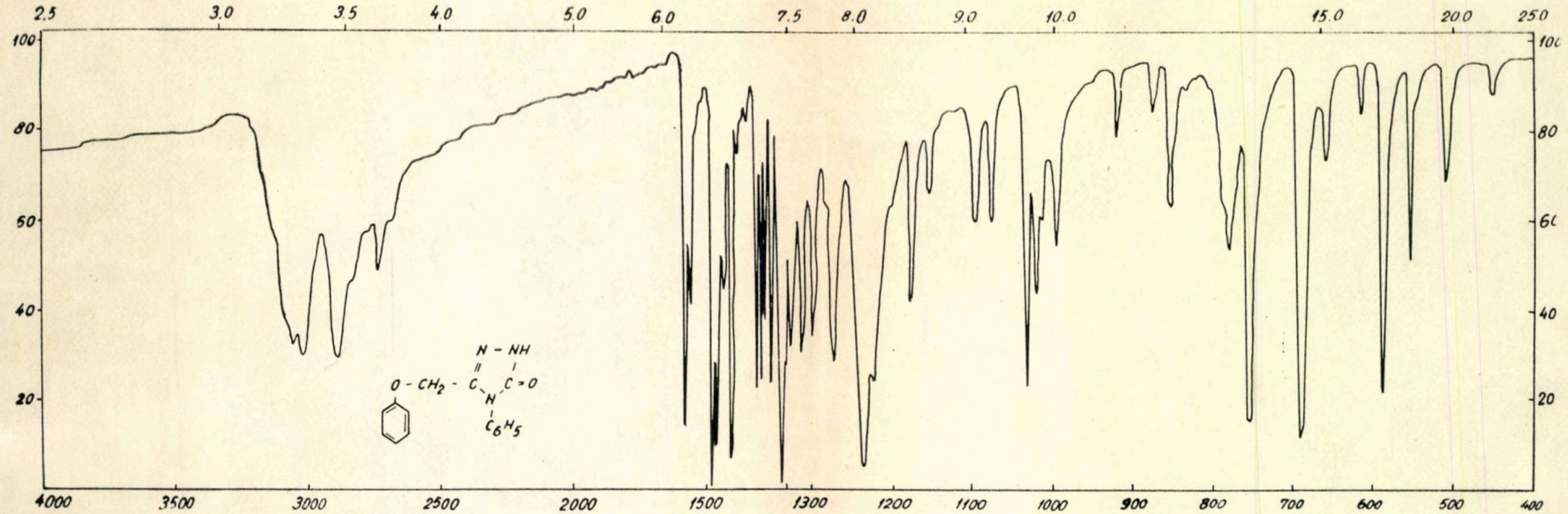


Fig. 7. — Spectre IR de 3-phénoxyméthyl-4-phényl-5-hydroxy-1, 2, 4-triazole.

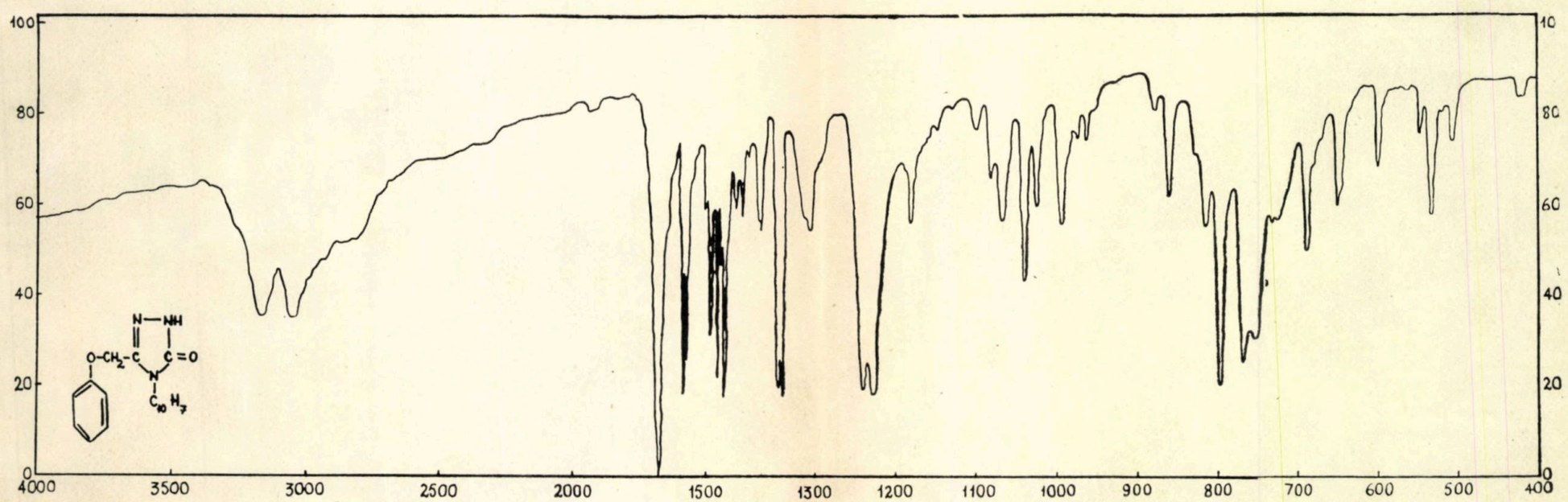
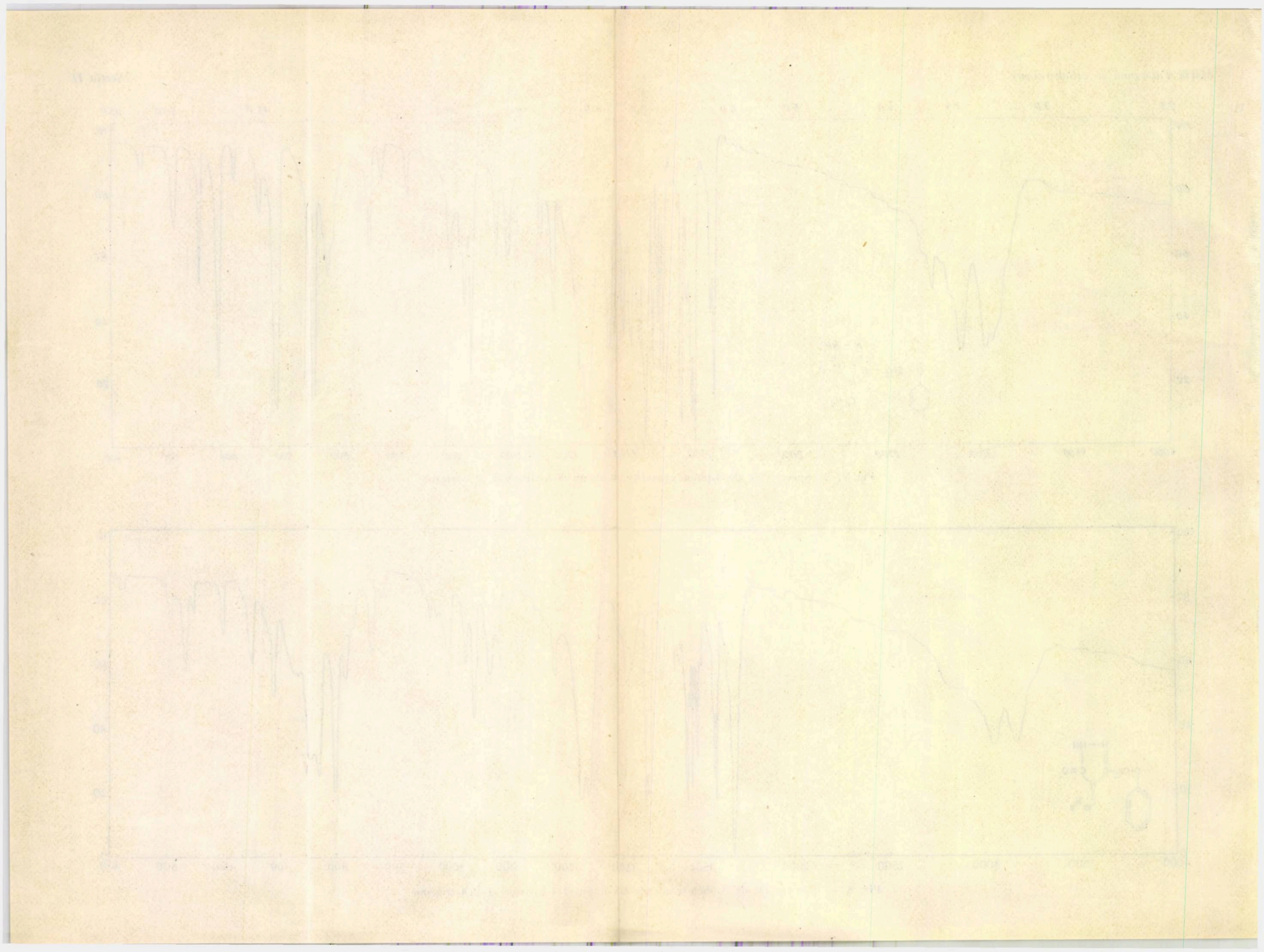


Fig. 8. — Spectre IR de 3-phénoxymétyl-4-α-naphtyl-5-hydroxy-1, 2, 4-triazole.



5. Conclusions

1. On a préparé de nouvelles semi- et thiosemicarbazides acylées à l'atome de N, dans la position 1, par réaction entre les hydrazides de quelques acides phénoxyacétiques et les isothiocyanates et isocyanates.

2. Par la réaction des hydrazides citées avec NH_4SCN on obtient des thiosemicarbazides non substituées.

3. On a étudié le comportement d'une dihydrazide avec iso- et isothiocyanates. On a préparé des disemi- et dithiosemicarbazides, en utilisant la réaction de la dihydrazide de l'acide *p*-phénylènedioxydiacétique avec les iso- et isothiocyanates.

4. En appliquant la méthode de cyclisation avec des alcalis, les aryloxyacétyl semi- et thiosemicarbazides ont été cyclisées à des triazoles substitués par des radicaux aryloxyméthyle.

5. En appliquant la même méthode de cyclisation par des alcalis aux dithiosemicarbazides dérivées de l'acide *p*-phénylènedioxydiacétique, on a obtenu des composés d'une structure particulière ayant deux cycles triazoliques séparés par un noyau benzénique.

6. On a étudié la structure des composés synthétisés à l'aide des spectres en infrarouge.

Reçue le 18 décembre 1970

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie organique

BIBLIOGRAPHIE

1. Matei I., Comăniță E., Bul. Inst. polit. Iași, **XII (XVI),** *1—2*, 189 (1966).
2. Matei I., Comăniță E., Bul. Inst. polit. Iași, **XII (XVI),** *3—4*, 175 (1966).
3. Lora Tamayo M., Alonso G., Madronero R., Bull. Soc. Chim. France, 1020 (1962).
4. Buu-Hoi N. P., Xuong N. D., Nam N. H., C.r. Ac. Sci., Paris, **238,** 295 (1954).
5. Buu-Hoi N. P., Xuong N. D., Gazave J. M., Bull. Soc. Chim. France, 363 (1956).
6. Pesson M., Chem. Abstr., **59,** 6423 (1963).
7. Shah M. H., Patki V. M., Mhasalkal M., Chem. Abstr., **57,** 16601 (1962).
8. Pesson M., Chem. Abstr., **57,** 9860 (1962).
9. Zsolnai T., Chem. Abstr., **57,** 12355 (1962).
10. Weyde E., Rintelen H., Koenig A., Chem. Abstr., **59,** 12340 (1963).
11. Lüssig W., Günther E., Chem. Abstr., **59,** 3470 (1963).
12. Fromm E., Trnka A., Liebigs Ann. Chem., **442,** 150 (1924).
13. Gehlen N., Schade W., Ber. dtsch. chem. Ges., **675,** 180 (1964).
14. Bladin J. A., Ber. dtsch. chem. Ges., **22,** 3114 (1889).
15. Rinman E., Ber. dtsch. chem. Ges., **30,** 1193 (1897).
16. Klingsberg E., J. Amer. Chem. Soc., **80,** 5786 (1958).

DERIVAȚI AI HIDRAZIDELOR ACIZILOR FENOXIACETICI ȘI PRODUȘI DE CICLIZARE

(Rezumat)

S-a studiat comportarea unor hidrazide aromatice în reacția cu izo- și izotiocianați.

S-au preparat disemi- și ditiosemicarbazide aromatice prin reacția dihidrazidei acidului *p*-fenilendioxidiacetic cu izo- și izotiocianați.

Aplicînd tiosemicarbazidelor și semicarbazidelor preparate metoda de ciclizare cu alcali, s-au obținut derivați de triazol 3,4-disubstituiți.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secţia II
CHIMIE

C.Z. 547.541.521

DERIVAŢI MONOETANOLAMINOSULFONIL-, DIETANOLAMINOSULFONIL- ŞI MORFOLINOSULFONIL-FENOXIACETICI

DE

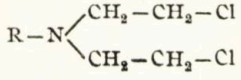
CORNELIU ONISCU, CAMELIA GOREA, ECATERINA MERICĂ
şi GH. BOTEZ

1. Introducere

Problema cercetării mijloacelor de combatere a cancerului, deşi prezintă dificultăţi considerabile, este de strictă actualitate fiind studiată intens pe plan mondial.

Cercetările întreprinse pînă în prezent au arătat că în diferite forme de cancer se obţin remisiuni temporare cu ajutorul razelor X sau a radiaţiilor elementelor radioactive care prezintă proprietăţi citostatice [1].

Alături de aceste metode se folosesc în tratamentul maladiei canceroase unele substanţe chimice, utile în diferite forme şi stadii ale acestei boli. Printre substanţele utilizate se numără şi azotiperitele cu structura [2]:



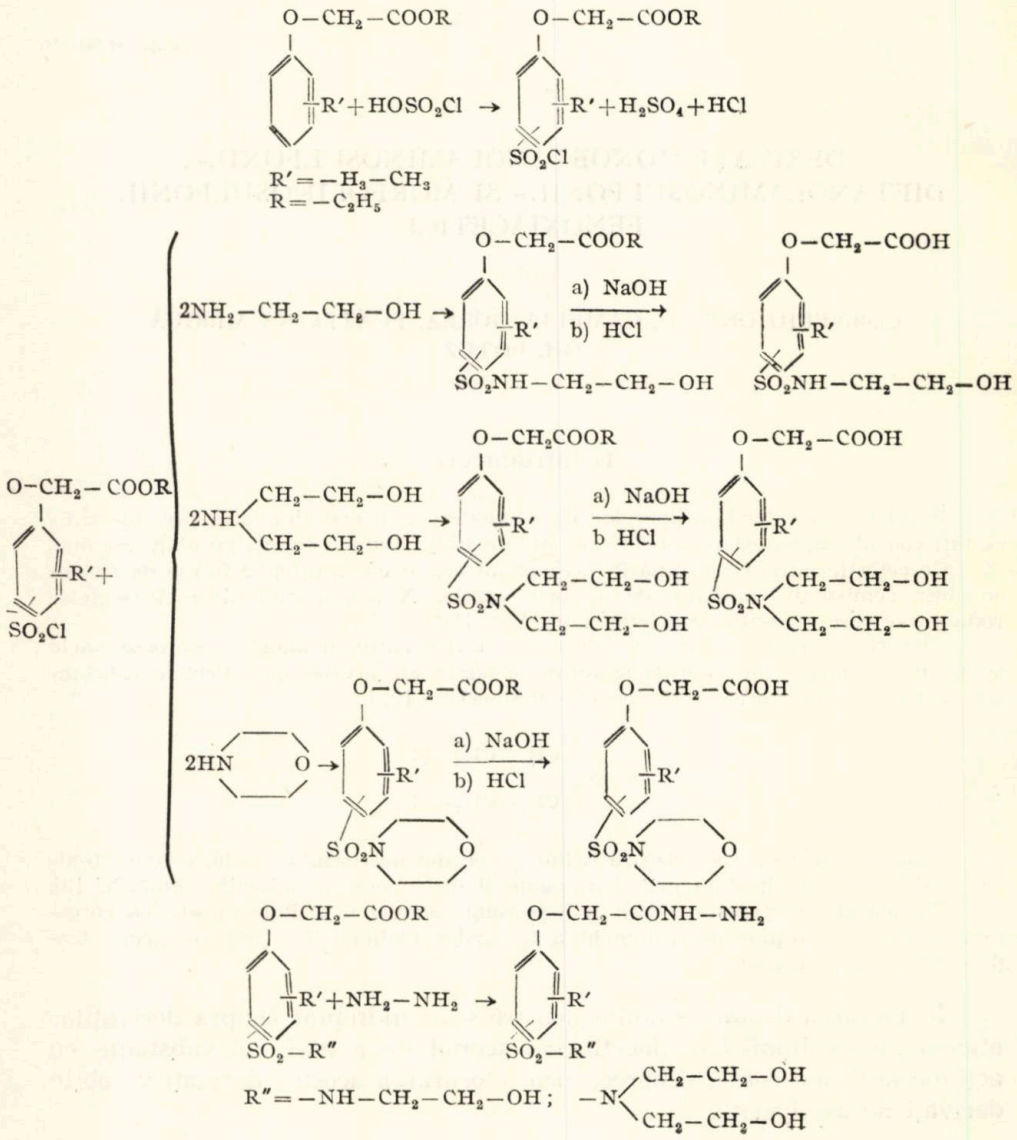
Azotiperitele se caracterizează printr-o acţiune necrozantă locală, o mare toxicitate sistemică manifestată prin leucopenie şi distrugerea ganglionilor limfatici [3].

Elementul structural cu totul indispensabil pentru o acţiune citostatică corespunzătoare necesităţilor de tratament a tumorilor maligne îl reprezintă grupa bis-β-cloretil legată de azot.

În lucrarea de faţă studiile noastre s-au îndreptat asupra derivaţilor etanolamino-sulfonil-fenoxiacetici cu scopul de a găsi noi substanţe cu acţiune anticanceroasă, deoarece prin clorurarea acestor derivaţi se obţin derivaţi de azotiperită.

2. Rezultatele cercetării

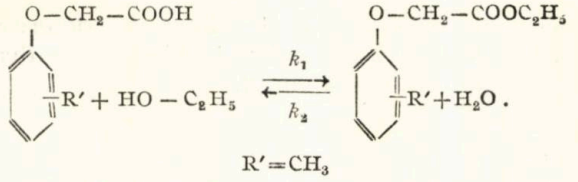
Pentru obținerea derivaților etanolaminosulfonil-fenoxiacetici am supus esterii etilici ai acizilor fenoxiacetici reacției de clorsulfonare cu acid clorsulfonic, iar sulfoclorurile au fost transformate în acizi monoetanol-aminosulfonil- și morfolinosulfonil-fenoxiacetici precum și în hidrazidele acestora conform schemei :



În prima parte a lucrării am efectuat un studiu cinetic al reacţiei de esterificare a acizilor fenoxiacetici cu alcool etilic la un raport molar alcool — acid de 10 : 1, folosind drept catalizator acidul sulfuric monohidrat luat în proporţie de 0,5% faţă de alcool [4], [5].

Temperatura la care s-a efectuat studiul cinetic a fost de 78°C iar variaţia concentraţiei acidului organic s-a realizat prin îngheţarea reacţiei şi titrare cu NaOH $n/10$. Acizii fenoxiacetici au fost obţinuţi după procedee cunoscute [6], [7].

Reacţia globală la esterificarea acizilor este de forma :



Ecuaţia care descrie procesul de esterificare este [8] :

$$\text{(I)} \qquad \frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)x,$$

care se poate scrie sub forma echivalentă :

$$\text{(II)} \qquad \frac{dx}{d\tau} = k_1\left[(a-x)(b-x) - \frac{k_2}{k_1}(c+x)x\right].$$

Din ecuaţia (II) rezultă că pentru $\tau = \tau_{echil.}$ viteza procesului de esterificare $dx/d\tau \to 0$ iar

$$\frac{k_2}{k_1} = \lim_{x \to x_{echil.}} \frac{(a-x)(b-x)}{x(c+x)}.$$

Prin reprezentarea raportului $(a-x)(b-x)/[x(c+x)]$ funcţie de timp se determină valoarea raportului constantelor, care introdusă în ecuaţia

$$\text{(III)} \qquad k_1 = \frac{1}{\tau}\int_0^x \frac{dx}{(1-k_2/k_1)x^2 - (a+b+ck_2/k_1)x + ab}$$

permite, prin integrarea acesteia, determinarea constantei vitezei de esterificare.

Valoarea medie a constantei se determină uşor prin notarea polinomului de sub integrală cu R şi reprezentarea integralei în funcţie de timp.

a) *Esterificarea acidului 2-metil-fenoxiacetic cu alcool etilic* s-a efectuat cu următoarele concentraţii molare ale reactanţilor :

$$a = 1{,}39 \text{ mol.l}^{-1}, \quad b = 13{,}90 \text{ mol.l}^{-1}, \quad c = 1{,}59 \text{ mol.l}^{-1},$$

iar variația în timp a cantității de ester formată este indicată în tabelul 1.

Tabelul 1

t, [h]	0	0,5	1	2
x, [mol. l^{-1}]	0	0,6072	0,8374	1,2335

Valoarea raportului constantelor de viteză s-a determinat din curba redată în fig. 1 iar valoarea constantei reacției de esterificare este determinată de dreapta reprezentată în fig. 2.

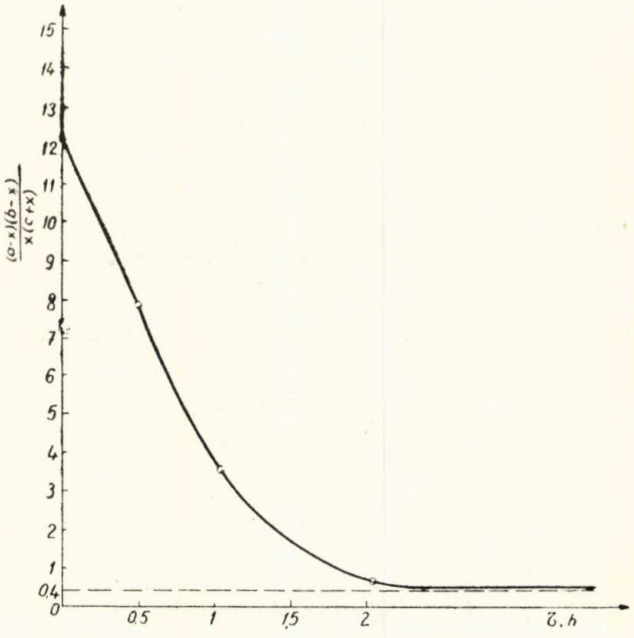


Fig. 1. — Curba timp — raportul concentrațiilor pentru reacția acid 2-metil-fenoxiacetic — alcool etilic.

b) *Esterificarea acidului 3-metil-fenoxiacetic cu alcool etilic* s-a efectuat la următoarele concentrații molare ale reactanților: $a = 1{,}390$ mol.l^{-1}, $b = 13{,}92$ mol.l^{-1}, $c = 1{,}59$ mol.l^{-1}. Variația în timp a cantității de ester formată poate fi urmărită în tabelul 2.

Tabelul 2

t, [h]	0	0,25	0,5	1
x, [mol.l^{-1}]	0	0,429	0,767	1,016

Valoarea raportului constantelor de viteză poate fi determinată cu ajutorul curbei reprezentată în fig. 3 iar valoarea constantei reacţiei de esterificare rezultă din dreapta trasată în fig. 4,

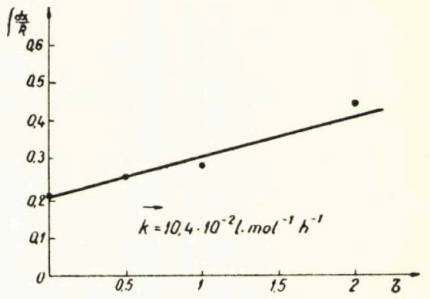


Fig. 2. — Constanta de viteză a reacţiei acid 2-metil-fenoxiacetic — alcool etilic.

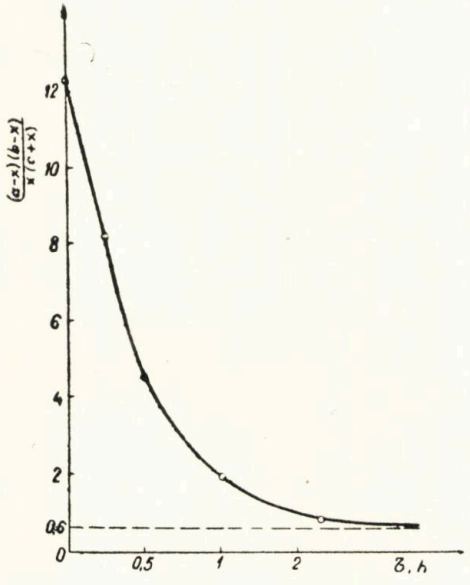


Fig. 3. — Curba timp — raportul concentraţiilor pentru reacţia acid 2-metil-fenoxiacetic — alcool etilic.

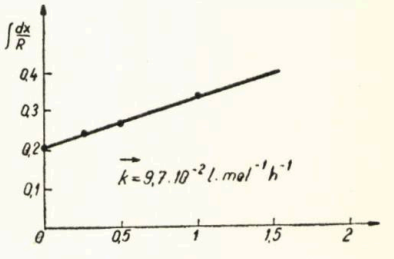


Fig. 4. — Constanta de viteză a reacţiei acid 2-metil-fenoxiacetic — alcool etilic.

c) *Esterificarea acidului 4-metil-fenoxiacetic cu alcool etilic* s-a realizat cu următoarele concentraţii molare ale reactanţilor : $a = 1,39$ mol. l^{-1}, $b = 13,91$ mol. l^{-1}, $c = 12,59$ mol. l^{-1}. Variaţia în timp a cantităţii de ester obţinute este redată în tabelul 3.

Valoarea raportului constantelor de viteză se deduce cu ajutorul curbei reprezentate în fig. 5 iar valoarea constantei reacţiei de esterificare poate fi determinată cu ajutorul dreptei reprezentate în fig. 6.

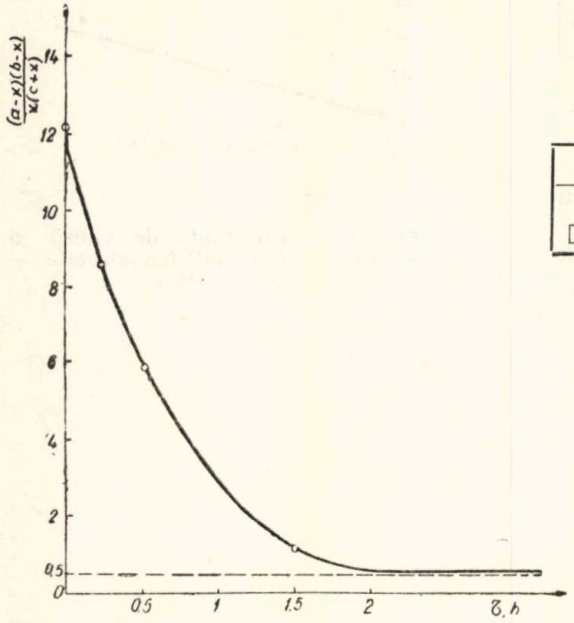


Fig. 5. — Curba timp — raportul concentraţiilor pentru reacţia acid 4-metil-fenoxiacetic — alcool etilic.

Tabelul 3

t, [h]	0	0,25	0,50	1,50
x, [mol. l^{-1}]	0	0,5796	0,681	1,1137

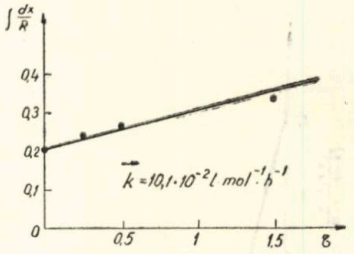


Fig. 6. — Constanta de viteză a reacţiei acid 4-metil-fenoxiacetic — alcool etilic.

Din analiza rezultatelor se constată că acizii metil-fenoxiacetici au constante de viteză de acelaşi ordin de mărime şi se dispun în următorul şir :

acid 2-metil-fenoxiacetic > acid 4-metil-fenoxiacetic > acid 3-metil-fenoxiacetic.

Această ordonare poate fi explicată prin efectul mezomer şi inductiv al grupei metil. În poziţia *meta* acţionînd numai efectul reactiv, influenţa grupării CH_3 este mai redusă şi ca urmare valoarea constantei vitezei de reacţie este mai mică.

În partea a doua a lucrării am întreprins cercetări privind sinteza derivaţilor monoetanolaminosulfonil-, dietanolaminosulfonil- şi morfolino-sulfonil-fenoxiacetici. În acest scop am preparat mai întîi sulfoclorurile corespunzătoare, după procedeul stabilit de noi anterior [9], iar acestea au fost supuse apoi condensării cu monoetanolamină, dietanolamină şi morfolină, conform schemei generale prezentate mai sus.

Ţinînd seama de mecanismul de reacţie la condensarea acestor sulfocloruri cu amoniac [10], se poate afirma că sulfoclorurile reacţionează cu etanolamina printr-un mecanism de adiţie prin patru centre şi eliminarea ulterioară a clorhidratului de etanolamină :

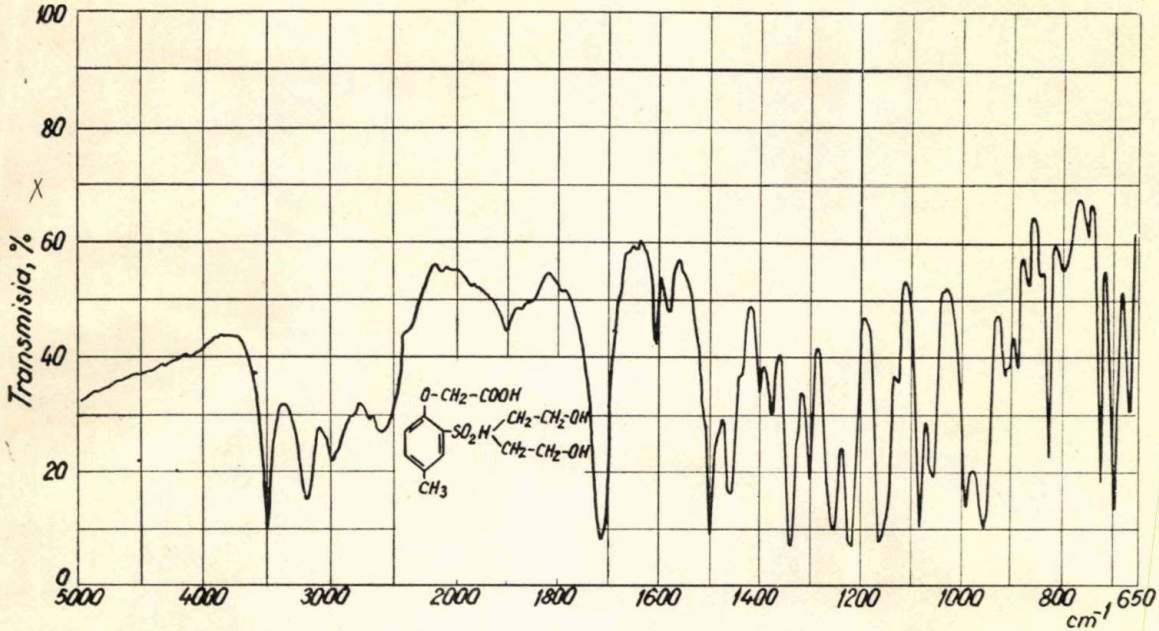


Fig. 7. — Spectrul IR al acidului 2-dietanolaminosulfonil-4-metil-fenoxiacetic.

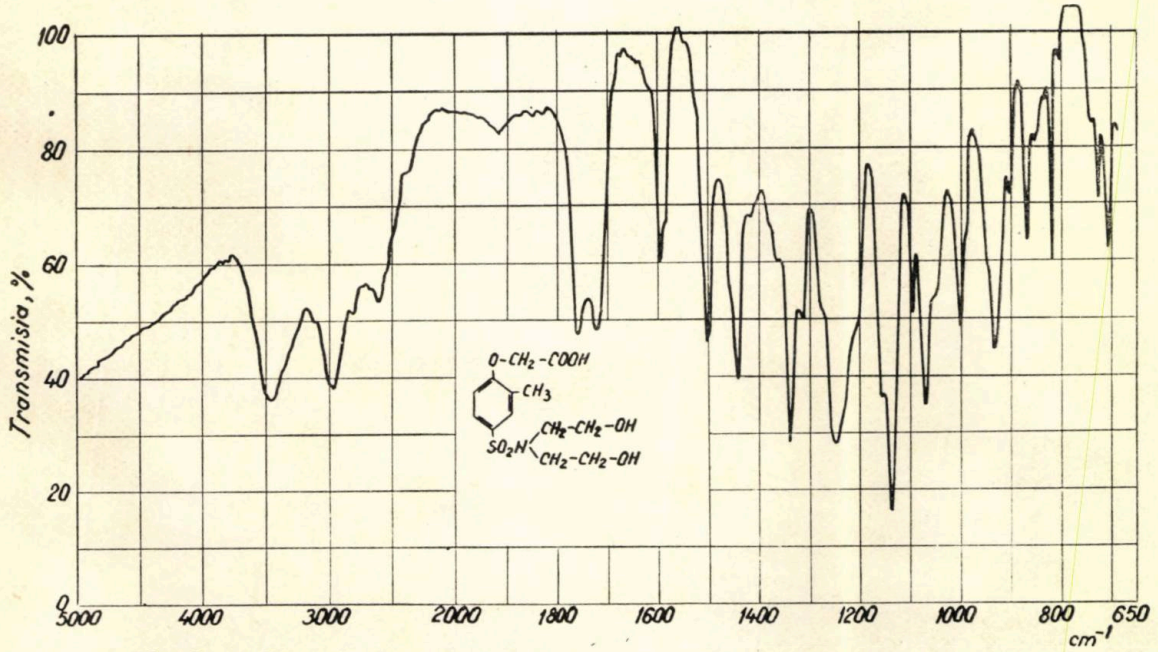
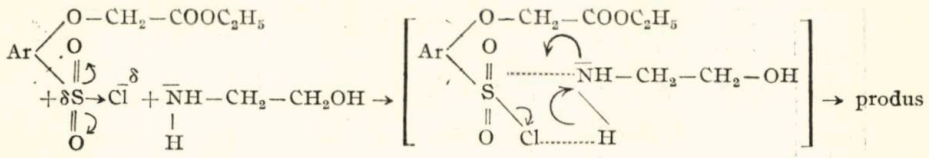


Fig. 8. — Spectrul IR al acidului 4-dietanolaminosulfonil-2-metilfenoxiacetic.



Condensarea sulfoclorurilor cu etanolamină s-a efectuat în mediu de acetonă, iar gruparea esterică s-a hidrolizat în mediu bazic la încălzire. Din esterii etanolaminosulfonil s-au preparat hidrazidele corespunzătoare.

Tabelul 4 conține compușii obținuți.

Derivații sulfamidați ai acizilor monoetanolaminosulfonil-, dietanolaminosulfonil- și morfolinosulfonil-fenoxiacetici sînt substanțe albe, cristaline. cu p.t. caracteristice. Derivații de morfolină sînt foarte greu solubili în apă la fierbere, solubili în alcalii. Derivații de monoetanolamină se dizolvă ușor în apă la încălzire, iar cei de dietanolamină se solvă mai greu, în apă, la fierbere.

3. Spectrele de absorbție în infraroșu și de rezonanță magnetică nucleară ale acizilor monoetanolaminosulfonil-, dietanolaminosulfonil- și morfolinosulfonil-fenoxiacetici

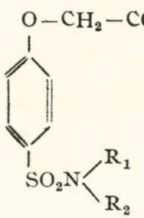
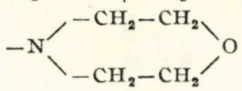
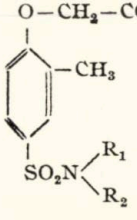
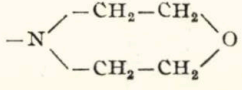
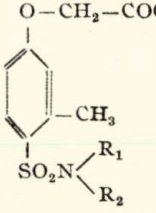
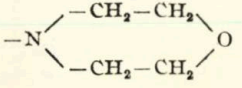
Precizarea structurii chimice a derivaților sintetizați a fost realizată prin analiza spectrelor de absorbție în infraroșu (IR) și a spectrelor de rezonanță magnetică nucleară (RMN). Spectrele IR au fost trasate cu un spectrofotometru UNICAM S. P. 100 prin examinarea substanțelor în prisme de KBr, iar spectrele RMN au fost trasate în mediu de dimetilsulfoxid deuterizat, cu spectrograful VARIAN A-60-A, la laboratorul Sadller din Philadelphia, SUA.

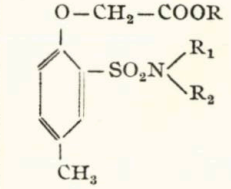
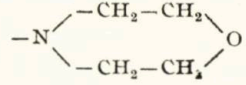
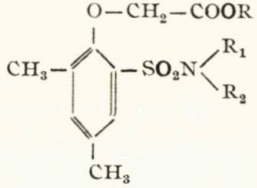
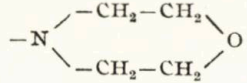
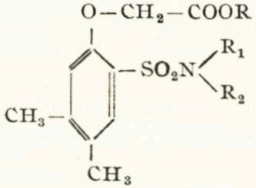
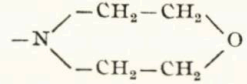
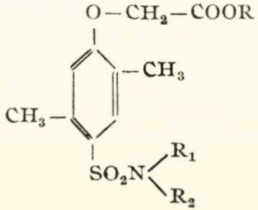
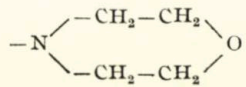
Din analiza spectrului IR al acidului 2-monoetanolaminosulfonil-4--metil-fenoxiacetic (fig. 7) se constată prezența benzilor la 820 și 875 cm^{-1}, care caracterizează substituția 1, 2, 4. Banda de la 920 cm^{-1} caracterizează vibrația de răsucire a grupei NH din SO_2—NH—CH_2—CH_2—OH. Vibrația simetrică a grupei SO_2 este caracterizată prin banda de la 1 140 cm^{-1}, în timp ce oxigenul eteric se caracterizează prin banda de absorbție de la 1 225 cm^{-1}.

În continuare apar următoarele benzi caracteristice : 1 740 cm^{-1} pentru gruparea carbonil din carboxilul dimerizat, între 2 500...3 000 cm^{-1} pentru carboxilul dimerizat, iar la 3 400 cm^{-1} pentru NH asociat, suprapusă cu gruparea alcoolică primară [11], [12], [14].

În fig. 8 este reprezentat spectrul IR al acidului 4-dietanolaminosulfonil-2-metil-fenoxiacetic în care se regăsesc benzile identificate mai sus. La acest derivat, neexistînd hidrogen la azotul amidic, intensitatea absorbției este mai redusă, datorită numai grupării alcoolice primare (banda de la 3 400 cm^{-1}).

Tabelul 4

Structura generală	Nr. crt.	R	R_1	R_2	Formula brută	N % calc	N % doz.	p. t. °C
	I	H	H	CH_2-CH_2-OH	$C_{10}H_{13}NO_6S$	5,08	5,28	130
	II	H	CH_2-CH_2-OH	CH_2-CH_2-OH	$C_{12}H_{17}NO_7S$	4,75	4,55	133
	III	H			$C_{12}H_{15}NO_6S$	5,05	5,18	214
	IV	$NH-NH_2$	H	CH_2-CH_2-OH	$C_{10}H_{15}N_3O_5S$	14,52	14,62	122
	V	$NH-NH_2$	CH_2-CH_2-OH	CH_2-CH_2-OH	$C_{12}H_{19}N_3O_6S$	12,63	12,82	153
	VI	H	H	CH_2-CH_2-OH	$C_{12}H_{19}N_3O_6S$	4,84	4,88	90
	VII	H	CH_2-CH_2-OH	CH_2-CH_2-OH	$C_{13}H_{19}NO_7S$	4,20	4,25	172
	VIII	H			$C_{13}H_{17}NO_6S$	4,44	4,50	177
	IX	H	H	CH_2-CH_2-OH	$C_{11}H_{15}NO_6S$	4,84	—	lich.
	X	H	CH_2-CH_2-OH	CH_2-CH_2-OH	$C_{13}H_{19}NO_7S$	4,20	—	lich.
	XI	H			$C_{13}H_{17}NO_6S$	4,43	4,66	186

	XII	H	H	CH_2-CH_2-OH	$C_{11}H_{15}NO_6S$	4,84	5,20	152
	XIII	H	CH_2-CH_2-OH	CH_2-CH_2-OH	$C_{13}H_{19}NO_7S$	4,20	4,68	152
	XIV	H			$C_{13}H_{17}NO_6S$	4,43	—	117
	XV	H	H	CH_2-CH_2-OH	$C_{12}H_{17}NO_6S$	4,56	—	lich.
	XVI	H	CH_2-CH_2-OH	CH_2-CH_2-OH	$C_{14}H_{21}NO_7S$	4,03	—	lich.
	XVII	H			$C_{14}H_{19}NO_6S$	4,25	4,14	156
	XVIII	H	H	CH_2-CH_2-OH	$C_{12}H_{17}NO_6S$	4,56	4,46	174
	XIX	H	CH_2-CH_2-OH	CH_2-CH_2-OH	$C_{14}H_{21}NO_7S$	4,03	4,42	180
	XX	H			$C_{14}H_{19}NO_6S$	4,25	4,16	165
	XXI	H	H	CH_2-CH_2-OH	$C_{12}H_{17}NO_6S$	4,56	4,83	155
	XXII	H	CH_2-CH_2-OH	CH_2-CH_2-OH	$C_{14}H_{21}NO_7S$	4,03	4,27	86
	XXIII	H			$C_{14}H_{19}NO_6S$	4,15	4,19	162

Din analiza spectrului RMN al acidului 4-dietanolaminosulfonil-fenoxiacetic, reprezentat în fig. 9, se confirmă structura propusă și faptul că produsul a rezultat pur.

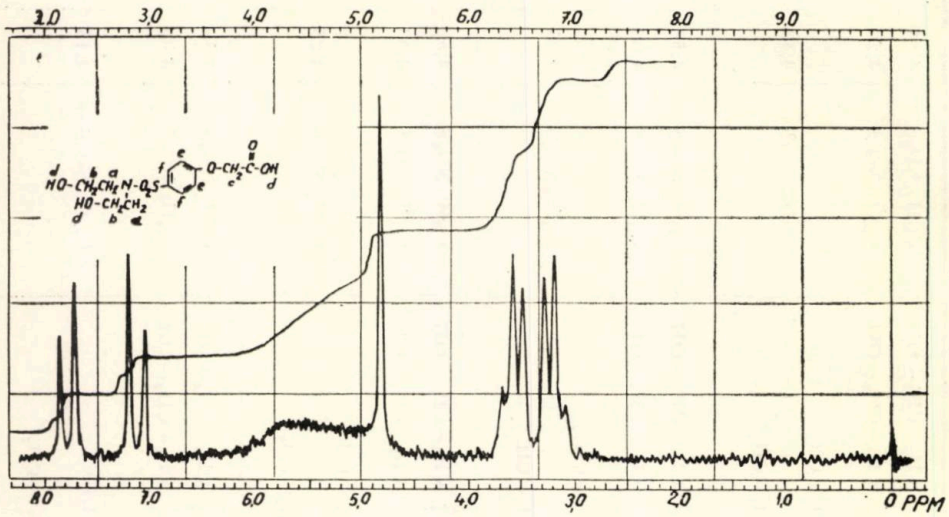


Fig. 9. — Spectrul RMN al acidului 4-dietanolaminosulfonil-fenoxiacetic.

Astfel, în gruparea dietanolaminosulfonil se găsesc două grupări CH_2 identice *(a)* legate de azot, al căror semnal este scindat într-un triplet ce apare la 3,19 ppm și două grupări CH_2 identice *(b)* legate de oxidrili, al căror semnal este scindat într-un triplet la 3,59 ppm.

Semnalul grupării CH_2 din catena laterală *(c)* fiind ecranat de carboxili oxigenul eteric apare într-un singlet la 4,81 ppm.

În nucleul benzenic există două perechi de protoni identici *(e* și *f)*, ceea ce dovedește substituția în poziția 4. Semnalul acestor două perechi de protoni este scindat în dubletele 7,12 ppm și 7,78 ppm.

Curba integrală trasată pe spectru pune în evidență raportul protonilor din grupările al căror semnal a fost trasat.

În fig. 10 este reprezentat spectrul RMN al acidului 4-morfolinsulfonil-fenoxiacetic. În acest spectru apar aceleași semnale ca și în cel precedent și aproximativ la aceleași valori ; în plus apare și un semnal mai pronunțat la 5,40 ppm, pe care îl atribuim urmelor de apă existente în produs.

În fig. 11 este reprezentat spectrul RMN al acidului 3-metil-4-morfolinsulfonil-fenoxiacetic. Semnalul protonilor *(b)* și *(c)* din morfolină apare scindat în cvartetele de la 2,59 și respectiv 3,01 ppm, iar semnalul grupării metilenice din catena laterală *(d)* apare la 4,81 ppm.

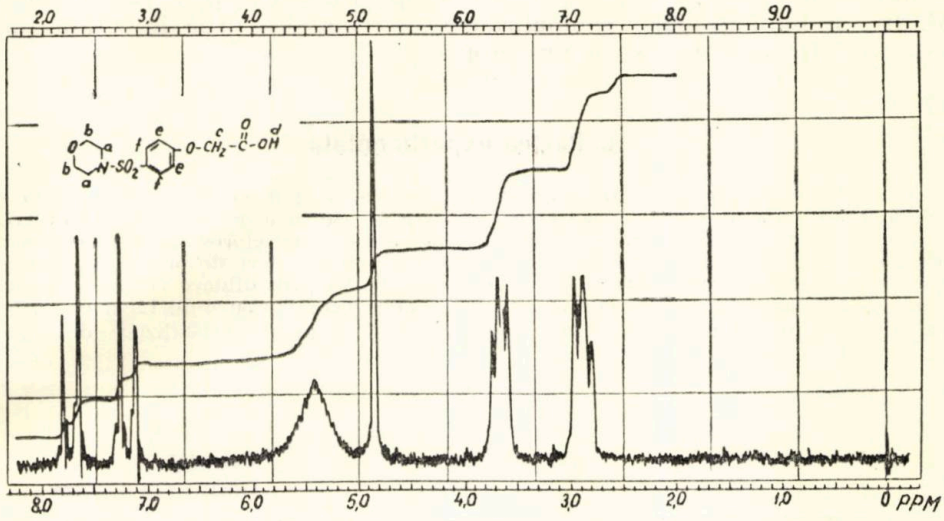


Fig. 10. — Spectrul RMN al acidului 4-morfolinosulfonil-fenoxiacetic.

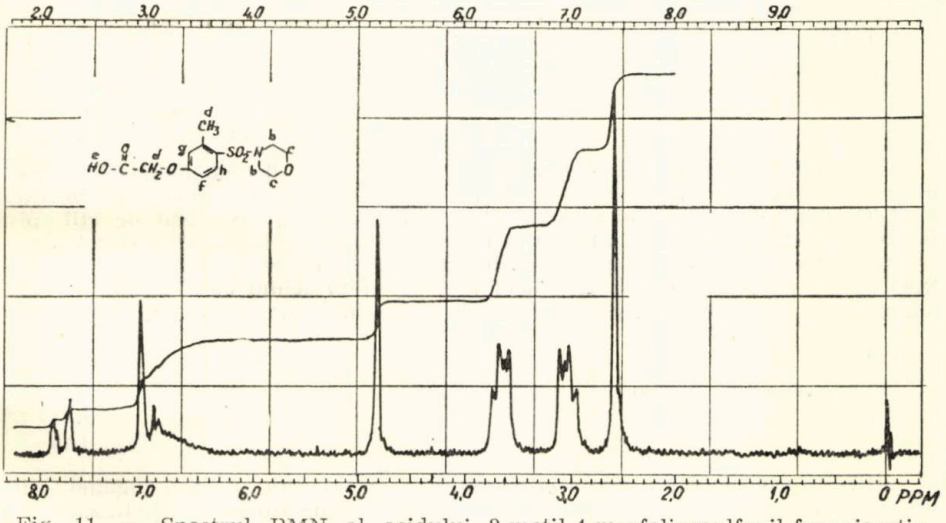


Fig. 11. — Spectrul RMN al acidului 3-metil-4-morfolinosulfonil-fenoxiacetic.

Avînd trei substituenți în nucleul aromat, care își manifestă fiecare influența, rezultă că protonii nesubstituiți din nucleu nu mai sînt identici. Acest fapt este confirmat de spectrul trasat din care rezultă că protonul ecranat cel mai puțin are semnalul scindat în dubletul de la

6,69 ppm în timp ce ceilalți apar la 7,06 ppm *(g)* și 7,77 ppm *(h)*. Raportul dintre protonii grupelor semnalizate este redat de curba integrată care confirmă în acest mod structura propusă.

4. Partea experimentală

a) *Acidul monoetanolaminosulfonil-fenoxiacetic.* 3 g (0,05 mol) etanolamină se solvă în 15 ml apă și se tratează cu 4,4 g $NaHCO_3$. Se încălzește pînă la dizolvarea $NaHCO_3$, după care se tratează cu o soluție formată din 14 g clorosulfonil-fenoxiacetat de etil solvit în 20 ml acetonă. Se continuă agitarea un sfert de oră la 50°C, după care esterul etanolaminosulfonil-fenoxiacetic se separă prin diluare cu apă obținînd un lichid uleios care se hidrolizează cu 2 g NaOH timp de 30 min. La neutralizare cu HCl la pH = 2 precipită acidul care se purifică prin recristalizare din apă; p.t. = 130°C.

Analize

$C_{10}H_{13}NO_6S$ ($M = 275,17$)

	N%
Calculat	5,08
Găsit	5,28

b) *Hidrazida acidului monoetanolaminosulfonil-fenoxiacetic.* Esterul etanolaminosulfonil-fenoxiacetic preparat ca și mai sus se tratează cu 3 g hidrazidă la fierbere 5 min. Prin răcire cristalizează hidrazida care se purifică prin recristalizare din apă, avînd p.t. = 122°C.

Analize

$C_{10}H_{15}N_3O_5S$ ($M = 289,17$)

	N%
Calculat	14,52
Găsit	14,83

c) *Acidul dietanolaminosulfonil-fenoxiacetic.* 6 g dietanolamină se dizolvă în 20 ml apă și se adaugă 4,4 g $NaHCO_3$ și se încălzește pînă la dizolvarea $NaHCO_3$ după care se adaugă peste 14 g clorosulfonil fenoxiacetat de etil solvit în 20 ml acetonă. Se mai agită 1/4 oră după care prin diluare cu 250 ml apă se separă esterul dietanolaminosulfonil-fenoxiacetic care prin hidroliză cu 3 g NaOH timp de 20...25 min și prin acidulare precipită acidul dietanolaminosulfonil-fenoxiacetic. Acidul se purifică prin recristalizare din apă avînd p.t. = 133°C.

Analize

$C_{12}H_{17}NO_7S$ ($M = 319,18$)

	N%
Calculat	4,75
Găsit	4,55

d) *Hidrazida acidului dietanolaminosulfonil-fenoxiacetic.* Esterul dietanolaminosulfonil-fenoxiacetic preparat mai sus se supune hidrazidării cu hidrazidă timp de 5 min la fierbere. Prin răcire cristalizează hidrazida care se purifică prin recristalizare din apă avînd p.t. = 153°C.

Analize

$C_{12}H_{19}N_3O_6S$ ($M = 333,18$)

	N%
Calculat	12,63
Găsit	12,82

e) *Acidul morfolinosulfonil-fenoxiacetic.* 5 g ester fenoxiacetic sulfoclorurat se solvă în 10 ml acetonă și se tratează cu 3 g morfolină diluată cu 10 ml apă. Se agită 10 min, apoi se tratează cu 2 g NaOH dizolvat în 10 ml apă și se supune hidrolizei la fierbere 15 min. Se purifică cu cărbune activ și la neutralizare cristalizează acidul morfolinosulfonil-fenoxiacetic. După recristalizare din apă are p.t. = 214°C.

Analize

$C_{12}H_{15}NO_6S$ ($M = 301{,}19$)

	N%
Calculat	5,05
Găsit	5,18

5. Concluzii

Din cercetările întreprinse în prezenta lucrare se pot trage următoarele concluzii :

1. Valorile constantelor de viteză la esterificarea acizilor fenoxiacetici cu alcool etilic, folosind un raport molar alcool : acid fenoxiacetic de 10 : 1, sînt de același ordin de mărime, fiind cuprinse între $10{,}9.10^{-2}$... $9{,}7.10^{-2}$ $l.mol^{-1}h^{-1}$, valori care nu sînt indicate în literatura de specialitate.

2. Constanta de viteză la esterificarea acidului 2-metil-fenoxiacetic este cea mai mare, fapt explicabil prin efectul inductiv și mezomer al grupei metil din nucleul aromat.

3. Procedeul de condensare a sulfoclorurilor cu mono-, dietanolamină și morfolină în mediu acetonic decurge fără dificultate la temperatura ambiantă, iar hidroliza se efectuează la fierbere 10...15 min în mediu de hidroxid.

4. Structura compușilor sintetizați a fost precizată prin analize spectrale în infraroșu și rezonanță magnetică nucleară.

5. Partea de sinteză este concretizată prin obținerea a 23 produși noi, care pot avea importante acțiuni fiziologice.

Primită la 5 noiembrie 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de industrii organice

BIBLIOGRAFIE

1. Goodman L. S., Gilman A., *Bazele farmacologice ale terapeuticii* (trad. din l. engleză). Ed. Medicală, Buc., 1960, 1175.
2. Ciorănescu E., *Medicamente de sinteză.* Ed. a II-a, Ed. Tehn., Buc., 1966.
3. Philips F. S., Pharmacol. Rev., **2,** 281—323 (1950).
4. Ingold C. K., *Structure and Mechanism in Organic Chemistry.* New York, 1953.
5. Oniscu C., Bul. Inst. polit. Iași, **XIV (XVIII),** *3—4*, 245 (1968).
6. Housch C., J. Amer. Chem. Soc., **71,** 3851 (1949).
7. Sanders H. G., Brescot R. F., Ind. Eng. Chem, **51,** 874 (1959).
8. Jungers J. C., *Cinétique chimique appliquée.* Paris, 1952.

9. Botez Gh., Oniscu C., Merică E., Gorea E., Bul. Inst. polit. Iași, **XIII (XVII)**, *3—4*, 172 (1967).
10. Oniscu C., Teză de doctorat, Timișoara, 1969, 69.
11. Avram M., Mateescu Gh., *Spectroscopia în infraroșu; aplicații în chimia organică*. Ed. Tehn., Buc., 1966.
12. Randle R. R., *Molecular Spectroscopy*. London, 1955.
13. * * * *Infrared Structural, Corelation Tables*. Vol. **1—2**, Heyden, 1964.
14. Dyer I. R., *Spectroscopie d'absorbtion appliquée aux composés organiques*. Dunod, Paris, 1967, 43.

MONOÉTHANOLAMINOSULPHONYL-, DIÉTHANOLAMINOSULPHONYL- AND MORPHOLINOSULPHONYL-PHENOXYACETIC DERIVATIVES

(Summary)

The authors studied the estherification reaction of the crezoxyacetic acids with ethylic alkohol and then they carried out the synthesis of the monoethanolaminosulphonyl-, diethanolaminosulphonyl- and morpholinosulphonyl derivatives with eventual anticancerous properties.

From the researches refferring to the above mentioned compounds the authors were able to draw the following conclusions :

a) The values of the rate constants in the esterification reactions of the crezoxyacetic acids with ethylic alkohol are of the same order of magnitude.

b) The condensation of sulphochlorures with monoethanolamine, diethanolamine and morpholine takes place easily and the resulting products may be changed by known reactions into acids and hydrazides.

c) The structure of this compounds was determined by studying the infrared and nuclear magnetic resonance spectra.

d) The authors synthetised 23 new compounds some of which can find practical uses.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVII (XXI), fasc. 3–4, 1971
Secţia II
CHIMIE

C. D. 675.042

ÉTUDES CONCERNANT L'AMÉLIORATION DE LA QUALITÉ DE L'EXTRAIT DE BOIS DE CHÊNE

PAR

GH. CHIRIŢĂ, AURORA CIOBANU et MARIA MANCIU

1. Introducere

La qualité et la rentabilité de la production de l'extrait de bois de chêne ont constitué l'objet de nombreuses études effectuées récemment dans notre pays, qui ont contribué dans une mesure de plus en plus importante à l'utiliser au tannage des peaux.

L'extrait de bois de chêne indigène possède encore une grande astringence, peut former une proportion importante de sédiments dans les solutions diluées et imprime aux peaux tannés une couleur foncé.

L'astringence et le contenu en sédiment des solutions des extraits tannants végétaux se trouvent dans une étroite interdépendence avec la concentration des solutions [1], [2].

L'astringence des tanins végetaux augmente avec la concentration des solutions jusqu'à une certaine limite (14°...18°Bé) en fonction de la nature de l'extrait tannant, au dessus de laquelle elle commence de nouveau à baisser.

L'astringence, qui dépend du degré de l'association des molécules des substances tannantes, est influencée par la nature des non-tanins et de leur rapport envers les substances tannantes.

Au dessus d'une certaine concentration des solutions des extraits tannants se produit l'affaiblissement des liaisons de l'hydrogène entre les molécules de tanin qui forment les particules tannantes, se produit leur dispersion et par conséquent la baisse de l'astringence des solutions.

La quantité de sédiment augmente avec la concentration des extraits tannants jusqu'à une certaine concentration (6°...8°Bé pour l'extrait de bois de chêne) et puis elle commence à baisser d'une telle façon qu'à 14°...16°Bé les solutions des extraits contiennent des quantités très petites de sédiment.

Chez les méthodes modernes de tannage végétal qui préconisent que les extraits tannants soient ajoutés sous la forme de solutions très concentrées ou même en état solide, le rôle de l'astringence et la tendence de la sédimentation des extraits en solution ont tout à fait une autre signification, qui a été moins étudiée.

Dans le présent travail nous nous sommes proposés à étudier la possibilité de modifier certaines phases du processus technologique de l'obtention de l'extrait de bois de chêne, qui puisse contribuer à la diminution de l'astringence et du sédiment des solutions de l'extrait de bois de chêne indigène et dans le même temps à l'éclaircissement de son couleur, sans diminuer le chiffre de rapport.

Les solutions de l'extrait de bois de chêne résultées de la batterie d'extraction avec une concentration de 2...3°Bé, selon les données de la littérature, peuvent être soumises à une concentration critique qui permet à réaliser une concentration maxima.

La sédimentation peut s'effectuer par décantation ou centrifugation, à une temperature la plus basse possible, qui favorise l'augmentation du sédiment. L'extrait ainsi obtenu a une astringence diminuée, une couleur claire et ne formera plus que de petites quantités de sédiment en solution.

Le désavantage d'un tel procédé est celui que l'extrait tannant a une chiffre de rapport diminuée. En général, le sédiment formé par l'extrait de bois de chêne a un contenu augmenté de tanin [2] ; par conséquent il est rationnel qu'à la suite d'une sédimentation à une concentration optima, le sédiment soit solubilisé dans une proportion plus grande et qu'il soit introduit à nouveau dans la solution qui a été soumise à la sédimentation. Ainsi, le chiffre de rapport ne se modifie pas que d'une façon insensible.

Dans ce travail on a étudié : a) l'influence de la concentration, la témperature, la centrifugation, sur la sédimentation des solutions de l'extrait de bois de chêne ; b) la valorification du sédiment résulté des solutions de l'extrait de bois de chêne.

2. Influence de la concentration, de la température et de la centrifugation sur la sédimentation des solutions d'extrait de bois de chêne

Dans cet étude on a utilisé une solution d'extrait de bois de chêne, ayant $d = 1{,}0630$ g/cm^3, obtenue par la concentration d'une solution resultée de la batterie de diffusion appartenant à la fabrique des extraits tannants „Argeşul", Piteşti, avec les caractéristiques suivantes :

Résidu total	14,22%
Matières solubles totales	13,44%
Insolubles	0,78%
Non-tanins	5,62%
Tanin	8,12%
Chiffre de rapport	60,16%

En partant de cette solution initiale de l'extrait tannant, on a préparé des solutions, qui ont été utilisés pour les analyses, avec les densités suivantes : $d = 1{,}0280$; 1,0353 ; 1,0426 et 1,0501 g/cm^3.

Dans cet interval de concentrations, les solutions de l'extrait de bois de chêne forment un sédiment maximum, mais dans les solutions avec la densité dépassant 1,0603 g/cm³ le sédiment commence à baisser.

Afin d'obtenir des solutions avec les concentrations mentionnées ci-dessus, la solution d'extrait tannant ayant la densité 1,0630 g/cm³, reçue de la fabrique des extraits tannants „Argeşul", Piteşti, a été diluée à l'eau distillé ; puis, chaque solution a été chauffée jusqu'à la température de 90°C, au bain marine et ensuite laissée se refroidir à la température du laboratoire.

2.1. Influence de la concentration sur la sédimentation des solutions de l'extrait de bois de chêne

Des échantillons des solutions de l'extrait de bois de chêne, préparés selon la manière indiquée ci-dessus, ont été mis dans des éprouvettes graduées de 100 ml capacité chacune et laissés en repos pendant 24 heures. De chaque solution, avant d'être soumise à la sédimentation, on a prélevé un échantillon afin de déterminer le résidu total. Après une sédimentation de 24 heures les solutions ont été centrifugées à 5 000 rot/min et on a déterminé pour chacune le résidu total en vue de doser le sédiment par la méthode gravimétrique [3]. Les solutions centrifugées ont été soumises à l'analyse afin de déterminer le contenu en tanin et l'astringence.

Les résultats des déterminations se trouvent dans les tableaux 1 et 2. De l'analyse des données on peut tirer les conclusions suivantes :

a) La quantité du sédiment éloignée de la solution augmente en même temps que la concentration des solutions étudiées ; par contre le chiffre de rapport diminue de 62,09 à 59,67.

Tableau 1

Influence de la concentration des solutions soumises à la sédimentation sur le chiffre de rapport de l'extrait de bois de chêne.

Densité des solutions g/cm³	Résidu total %	Matières solubles totales %	Insolubles %	Non-tanins %	Tanin %	Chiffre de rapport %	Sédiment %
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
1,0280	13,56	13,48	0 08	5,11	8,37	62,09	4,2
1,0353	14,84	14,43	0,41	5,63	8,80	60,98	7,27
1,0426	12,60	12,50	0,10	4,94	7,56	60,50	12,38
1,0501	12,27	12,15	0,12	4,90	7,25	59,67	17,92

Les données des colonnes *2...7* sont calculées à 100 g d'extrait avec $d = 1{,}0603$ g/cm³. Les données de la colonne *8* sont rapportées au poids de l'extrait sec.

Tableau 2

Influence de la concentration des solutions soumises à la sédimentation sur l'astringence de l'extrait de bois de chêne

Densité des solutions g/cm³	Précipitation avec NaCl %			Total précipitables %	Non précipitables %
	11 g NaCl	22 g NaCl	33 g NaCl		
1,0280	10,17	16,67	28,44	28,44	71,56
1,0353	12,78	19,67	28,46	28,46	71,44
1,0426	12,11	17,05	23,88	23,88	76,12
1,0501	13,19	18,59	24,29	24,29	75,71

b) La valeur de l'astringence des solutions éclaircies diminue au fur et à mesure que la sédimentation a lieu à des concentrations plus grandes.

Tableau 3

Influence de la température de la sédimentation sur la composition tannique des solutions de l'extrait de bois de chêne

Densité des solutions g/cm³	Température de sedimentation °C	Résidu total %	Matières solubles totales %	Insolubles %	Non-tanins %	Tanin %	Chiffre de rapport %	Sédiment rapporté à l'extrait sec %
1,0280	14	12,21	12,21	0,00	4,96	7,52	61,59	7,61
	20	13,56	13,48	0,08	5,11	8,37	62,09	4,27
	25	13,27	13,00	0,27	4,94	8,06	62,00	0,51
	30	13,90	12,79	1,11	4,80	7,98	62,31	0,21
1,0353	14	13,04	12,77	0,27	5,15	7,62	59,67	10,20
	20	14,84	14,43	0,41	5,63	8,80	60,98	7,27
	25	14,03	13,86	0,17	5,50	8,36	60,63	7,52
	30	14,03	13,65	0,38	5,31	8,34	61,09	7,57
1,0426	14	12,22	12,13	0,09	4,92	7,21	59,43	16,30
	20	12,60	12,50	0,10	4,94	7,56	60,50	12,38
	25	12,58	12,52	0,06	4,92	7,60	60,70	9,78
	30	12,79	12,48	0,31	4,77	7,61	61,00	8,16
1,0501	14	12,37	12,30	0,07	5,25	7,05	57,30	24,50
	20	12,27	12,15	0,12	4,90	7,25	59,67	17,92
	25	12,17	11,80	0,37	4,72	7,08	60,00	15,42
	30	12,45	12,15	0,30	4,83	7,32	60,30	15,30

2.2. Influence de la température sur la sédimentation des solutions.

Les solutions tannantes de la même concentration que celles utilisées pour étudier l'influence de la concentration, ont été soumises à la sédimentation aux températures de 14°, 20°, 25° et 30°C afin de poursuivre la variation du contenu en sédiment et les modifications produites sur les solutions d'extrait, en appliquant la même manière de travail.

L'analyse tannique, l'astringence et le contenu en sédiment des solutions sont données dans les tableaux 3 et 4. L'analyse des dates montrent que la température de sédimentation influence sensiblement la qualité des solutions tannantes.

Tableau 4

Influence de la température de la sédimentation sur l'astringence de l'extrait de bois de chêne

Densité des solutions g/cm³	Température de sédimentation °C	Précipitation avec NaCl %			Total précipitables %	Non précipitables %
		11 g NaCl	22 g NaCl	33 g NaCl		
1,0280	14	9,77	13,71	22,29	22,29	77,71
	20	10,17	16,67	28,44	28,44	71,56
	25	10,29	17,34	28,55	28,55	71,45
	30	11,98	17,48	28,89	28,89	71,11
1,0353	14	10,05	15,76	22,48	22,48	77,52
	20	12,78	19,69	28,46	28,46	71,54
	25	14,90	19,72	29,51	29,51	70,49
	30	15,36	22,46	31,44	31,44	68,56
1,0426	14	11,01	16,58	22,95	22,95	77,05
	20	12,11	17,05	23,88	23,88	76,12
	25	12,58	18,49	24,35	24,35	75,65
	30	16,17	22,41	28,37	28,37	71,63
1,0501	14	10,80	16,82	21,14	21,14	78,86
	20	13,19	18,59	22,29	22,29	77,71
	25	15,67	18,96	24,68	24,68	75,32
	30	15,88	21,12	26,06	26,06	73,94

La quantité du sédiment separée de la solution augmente au fur et à mesure que la température à laquelle a lieu la sédimentation est moindre ; l'astringence diminue, mais le chiffre de rapport diminue sensiblement.

2.3. Influence de la centrifugation sur la sédimentation des solutions

On a effectué des recherches avec des solutions ayant les densités suivantes : $d = 1{,}0280$; 1,0426 et 1,0501 g/cm^3, préparées de la manière décrite au § **2.1.** La température de travail a été celle du laboratoire, c'est-à-dire 22°...24°C. On a pris un échantillon de chaque solution, bien homogénisé auparavant par agitation, afin de déterminer le résidu total. Puis les solutions ont été soumises à la centrifugation à 3 000 rot/min et à 5 000 rot/min. On a déterminé, pour les solutions centrifugées, le résidu total, le chiffre de rapport et l'astringence. Les résultats sont donnés dans les tableaux 5 et 6. En analysant les données du tableau 5 il en résulte qu' au fur et à mesure que l'intensité de centrifugation des solutions de l'extrait de bois de chêne augmente, la quantité du sédiment éloignée augmente aussi et le chiffre de rapport diminue. L'augmentation de la concentration des solutions accentue les mêmes effets.

Tableau 5

Influence de la centrifugation sur la composition tannique des solutions de l'extrait de bois de chêne

Densité de la solution, [g/cm^3]	1,0280		1,0426		1,0501	
Vitesse de rotation de la centrifuge, [rot/min]	3 000	5 000	3 000	5 000	3 000	5 000
Résidu total, [g/l]	6,14	6,06	6,07	5,92	6,17	6,12
Matières solubles totales, [g/l]	6,13	5,98	6,00	5,90	6,13	6,08
Insolubles, [g/l]	0,01	0,08	0,07	0,02	0,04	0,04
Tanin, [g/l]	3,80	3,66	3,58	3,44	3,53	3,47
Non tanins, [g/l]	2,32	2,32	2,42	2,46	2,60	2,61
Chiffre de rapport, [%]	62,06	61,20	59,67	58,33	57,63	57,00
Sédiment à 100 g extrait avec 0 % umidité, [g]	9,87	10,74	14,02	14,98	14,13	15,16

L'astringence des solutions tannantes (tableau 6) est moins influencée par la centrifugation, par rapport avec la sédimentation sous l'influence de la température.

Pourtant, dans tous les cas, l'astringence des solutions centrifugées est moindre que celle des solutions qui n'ont pas été centrifugées.

Tableau 6

Influence de la concentration des solutions soumises à la centrifugation sur l'astringence de l'extrait de bois de chêne

Densité des solutions g/cm³	Précipitation avec NaCl %			Total précipitables %	Non précipitables %
	11 g NaCl	22 g NaCl	33 g NaCl		
Centrifugation à 3 000 rot/min					
1,0280	15,62	21,32	26,67	26,67	73,33
1,0426	15,69	20,55	26,92	26,92	73,08
1,0501	15,22	21,40	26,85	26,85	73,15
Centrifugation à 5 000 rot/min					
1,0280	15,33	20,93	25,83	25,83	74,17
1,0426	14,18	19,62	24,06	24,06	75,94
1,0501	14,71	21,04	26,73	26,73	73,27

3. Valorification du sédiment résulté des solutions de l'extrait de bois de chêne

Les sédiments résultés dans le processus technologique de fabrication de l'extrait de bois de chêne, comme l'on a démontré ci-dessus, sont très riches en tanin et méritent à être soumis aux traitements chimiques afin de solubiliser les substances tannantes et de les introduire dans le circuit de la fabrication.

En vue de la solubilisation des substances tannantes on a utilisé Na_2SO_3, NaOH + Na_2SO_3, des tanins synthéthiques (Romatan DDB et BCF) et des tanins synthéthiques + Na_2SO_3.

3.1. Traitement avec Na_2SO_3

Une quantité déterminée du sédiment, calculée en fonction du résidu sec, a été traitée dans un vase à réaction avec 200% d'eau et 2,2% Na_2SO_3, à la température de 80°...90°C, par agitation, pendant 6 heures (traitement I). Après refroidissement à 20°C et centrifugation de la solution, le sédiment résulté a été soumis de nouveau à la sulfitation avec 2,0% Na_2SO_3, dans les mêmes conditions que celles du premier traitement (traitement II). L'opération a été répétée pour la troisième fois avec 2,0% Na_2SO_3 (traitement III).

Les trois solutions résultées ont été soumises séparement à l'analyse, afin de déterminer le rendement en sédiment solubilisé et en tanin pur récupéré (tableau 7), la caractérisation tannique des solutions (tableau 8) et leur astringence (tableau 9).

Tableau 7

Influence du traitement avec Na_2SO_3 *et* NaOH *sur la solubilisation du sédiment*

Nr. du traitement	Agent de solubilisation du sédiment		Sédiment solubilisé %	Tanin pur %
I	Na_2SO_3	2,20 %	17,10	11,72
II	Na_2SO_3	2,20 %	17,16	11,09
III	Na_2SO_3	2,20 %	11,92	10,41
		Total	46,18	33,22
I	NaOH	1,00 %	25,09	18,01
II	Na_2SO_3	2,50 %	15,96	14,48
III	Na_2SO_3	2,50 %	11,66	8,68
		Total	52,71	41,17

Tableau 8

Analyse tannique des solutions tannantes obtenues par la solubilisation du sédiment avec Na_2SO_3 *et* NaOH *par des traitements répétés*

	Traitement I avec 2,2 % Na_2SO_3	Traitement II avec 2,0 % Na_2SO_3	Traitement III avec 2,0 % Na_2SO_3	Traitement I avec 1,0 % NaOH	Traitement II avec 2,5 % Na_2SO_3	Traitement III avec 2,5 % Na_2SO_3
Résidu total, [g/l]	5,64	4,45	3,42	6,53	4,40	2,51
Matières solubles totales, [g/l]	5,63	4,41	3,41	6,53	4,40	2,51
Insolubles, [g/l]	0,01	0,04	0,01	0,0	0,0	0,0
Non tanins, [g/l]	1,76	1,54	0,46	1,90	0,41	0,64
Tanin, [g/l]	3,87	2,87	2,96	4,63	3,99	1,87
Chiffre de rapport, [%]	68,71	65,11	73,27	70,81	90,67	74,57

Tableau 9

Astringence des solutions tannantes résultées à la suite de la solubilisation du sédiment avec Na_2SO_3 *et* NaOH.

Nr. du traitement	Agent de solubilisation du sédiment	Precipitation avec NaCl, [%]			Total précipitables %	Non précipitables %
		11 g	22 g	33 g		
I	Na_2SO_3 2,20%	26,06	31,04	33,85	33,85	66,15
II	Na_2SO_3 2,00%	32,05	35,65	38,65	38,65	61,35
III	Na_2SO_3 2,00%	29,31	33,87	38,37	38,37	61,63
I	NaOH 1,00%	46,12	51,43	54,92	54,92	45,08
II	Na_2SO_3 2,50%	55,46	59,38	62,74	62,74	37,26
III	Na_2SO_3 2,50%	37,87	43,38	50,56	50,56	49,44

3.2. Traitement avec Na_2SO_3+NaOH

On a adopté le même mode de travail que dans le cas précédent à la différence que le premier traitement (I) a été réalisé avec 1% NaOH et les traitements ultérieurs (II et III) ont été effectués chacun avec 2,5% Na_2SO_3.

Les solutions résultées ont été analysées séparément et les résultés sont donnés dans les tableaux 7...9.

Du tableau 7 résulte que lors du traitement avec Na_2SO_3 on a réalisé le passage en solution d'une quantité de 33,22% tanin pur par la solubilisation de 46,18% du sédiment et par le traitement combiné avec NaOH et Na_2SO_3 on a obtenu 41,17% tanin pur en solubilisant 52,71% du sédiment. Le chiffre de rapport des extraits obtenus (tableau 8) est beaucoup plus supérieur à l'extrait de bois de chêne de la production courante, ce qui prouve que le mélange de ces solutions avec des solutions de l'extrait de bois de chêne soumises à la sédimentation peut contribuer à l'augmentation du chiffre de rapport de l'extrait tannant.

Les données du tableau 8 prouvent que pour diminuer l'astringence et la quantité du sédiment des solutions d'extrait de bois de chêne est avantageux d'effectuer la sédimentation à la concentration de 7°...8°Bé, lorsque la plus grande quantité du sédiment est éloignée et de soumettre le sédiment résulté au traitement chimique en vue de solubiliser le tanin qu'il contient et de mélanger les solutions obtenues avec les solutions soumises à la sédimentation.

L'astringence des solutions (tableau 8) obtenues par la solubilisation du sédiment est importante. Ce fait-ci prouve que le traitement à Na_2SO_3 ou à NaOH + Na_2SO_3 doit être effectué plus énergiquement, en utilisant

des quantités plus grandes de matières solubilisantes qui peuvent favoriser la solubilisation d'une quantité encore plus grande de tanin du sédiment.

3.3. Traitement avec des tanins synthéthiques

En travaillant dans les mêmes conditions que dans les cas précédente le sédiment a été traité avec des quantités variables de Romatan DDB et BCF, c'est-à-dire avec 5%, 10%, 15% et 20%, séparément, raportées au résidu sec du sédiment, pendant 3 heures.

La quantité du tanin solubilisé (tableau 10) et le chiffre de rapport des solutions tannantes (tableau 11) sont inférieures par rapport aux celles obtenues au traitement avec du Na_2SO_3 ou Na_2SO_3 + NaOH. L'astringence des solutions (tableau 12) est très proche de celle des solutions d'extrait de bois de chêne.

Tableau 10

Influence des solutions de Romatan DDB et BCF sur la solubilisation du sédiment

Tanin synthétique sous forme de solution concentrée	Sédiment solubilisé %			Tanin pur dans la solution de l'extrait tanant résultée %		
	Total résidu sec	Résidu sec résulté de la solution de tanin synthétique	Résidu sec résulté du sédiment solubilisé	Total	Résulté du tanin synthétique	Résulté du sédiment solubilisé
Romatan DDB 5 %	14,70	0,86	13,84	10,41	0,62	9,79
Romatan DDB 10 %	14,49	1,53	12,96	9,35	1,11	8,24
Romatan DDB 15 %	13,58	2,81	10,77	9,19	2,02	7,17
Romatan DDB 20 %	13,64	3,61	10,03	9,16	2,62	6,51
Romatan BCF 5 %	15,17	0,79	14,38	10,24	0,66	9,58
Romatan BCF 10 %	14,63	1,64	12,99	9,50	1,36	8,14
Romatan BCF 15 %	14,41	2,27	12,14	9,85	2,13	7,72
Romatan BCF 20 %	16,25	3,20	13,05	11,53	2,66	8,84

On a effectué des essais de solubilisation du sédiment avec Romatan DDB et BCF et Na_2SO_3 par des traitements succesifs qui mènent à l'augmentation du sédiment solubilisé (37,32%) et qui prouvent l'efficacité évidente du Na_2SO_3 ou du mélange Na_2SO_3 + NaOH sur la solubilisation des sédiments résultés à la fabrication d'extrait de bois de chêne.

Tableau 11

Analyse tannique des solutions obtenues par la solubilisation du sédiment avec des tannants synthétiques

	Romatan DDB				Romatan BCF			
	5%	10%	15%	20%	5%	10%	15%	20%
Résidu total, [g/l]	3,42	3,63	3,91	4,15	3,40	3,70	3,96	3,59
Matières solubles totales, [g/l]	3,40	3,60	3,91	4,15	3,37	3,70	3,95	3,59
Insolubles, [g/l]	0,02	0,03	0,0	0,02	0,03	0,0	0,01	0,0
Non tanins, [g/l]	0,97	1,26	1,27	1,34	1,07	1,27	1,19	1,04
Tanin, [g/l]	2,43	2,34	2,64	2,79	2,29	2,42	2,76	2,54
Chiffre de rapport, [%]	71,50	65,05	67,58	67,54	68,12	65,58	69,89	70,22

Tableau 12

Astringence des solutions tannantes résultées à la suite de la solubilisation du sédiment avec Romatan DDB et Romatan BCF

Tanin synthétique sous forme de solution concentrée	Précipitation avec NaCl, [%]			Total précipitables %	Non précipitables %
	11 g	22 g	33 g		
Romatan DDB 5%	12,17	20,29	24,34	24,34	75,66
Romatan DDB 10%	16,66	23,05	25,93	25,93	74,07
Romatan DDB 15%	10,11	16,49	22,38	22,38	73,62
Romatan DDB 20%	13,57	20,64	27,12	27,12	72,88
Romatan BCF 5%	12,35	19,43	25,26	25,26	74,74
Romatan BCF 10%	18,56	19,60	25,00	25,00	75,00
Romatan BCF 15%	16,30	21,40	26,49	26,49	73,51
Romatan BCF 20%	13,17	20,09	26,35	26,35	73,65

4. Conclusions

1. En soumettant à la sédimentation la solution d'extrait de bois de chêne de 7°...8°Bé on obtient une quantité maxima de sédiment.

Le chiffre de rapport et l'astringence sont d'autant plus petites que la quantité du sédiment éloignée de la solution est plus grande. Le chiffre de rapport peut être corrigé si le sédiment résulté est soumis à

la solubilisation en vue du passage en solution des substances tannantes qu'il contient. La solution obtenue est mélangée avec la solution tannante soumise à la sédimentation.

2. La quantité de sédiment éloignée de la solution augmente au fur et à mesure que la température à laquelle a lieu la sédimentation est plus petite.

3. La valorification du sédiment résulté de la purification des solutions d'extrait de bois de chêne, dans le processus de fabrication, a une importance économique, tant pour la récupération d'une quantité de tanin qui à présent est éloignée, que pour l'amélioration de la qualité de l'extrait obtenu.

Dans le présent travail on indique les moyens de valorification, qui en vue de leur application, doivent être encore approfondis.

Reçue le 9 janvier 1971

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de la Technologie de la peau, des Substituants de la peau et des Matières tannantes

BIBLIOGRAPHIE

1. Alexa Gh., Chiriță A., Chiriță Gh., Bul. Inst. polit. Iași, **V (IX)**, *1—2*, 242—252 (1959).
2. Chiriță Gh., Manciu M., Bul. Inst. polit. Iași, **XIV (XVIII)**, *3—4*, 275—280 (1968).
3. Sagoschen J. A., Rev. techn. Ind. Cuir., **6**, 121—124 (1958).

STUDII PRIVIND AMELIORAREA CALITĂȚII EXTRACTULUI DE LEMN DE STEJAR

(Rezumat)

Se studiază posibilitățile de micșorare a sedimentului soluțiilor de extract de lemn de stejar indigen, deschiderea culorii și micșorarea astringenței, fără a se micșora cifra de raport a extractului. De asemenea se urmărește valorificarea sedimentului rezultat care este foarte bogat în tanin.

Se cercetează influența concentrației, temperaturii și centrifugării asupra sedimentării soluțiilor de extract tanant.

Rezultă o serie de indicații practice valoroase care permit îmbunătățirea procesului tehnologic de obținere a extractului de lemn de stejar.

Nr. coli tipar : 8

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică Iași, str. V. Alecsandri 12
sub comanda 184
Republica Socialistă România

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM
MŰSZAKI KÖNYVTÁR
1848